ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 35

MIT 145 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1937 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 35.

Heft 1.

Ausgegeben im Januar 1937.

Heft 2 und 3.

Ausgegeben im Februar 1937.

Heft 4.

Ausgegeben im März 1937.

Heft 5.

Ausgegeben im März 1937.

Heft 6.

Ausgegeben im Mai 1937.

Über das Absorptionsspektrum von wässerigen Lösungen zwischen 0·70 μ bis 0·90 μ. II.

Von

Ernst Ganz.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 10. 36.)

1. Die Abhängigkeit der spektralen Lage der Wasserabsorptionsbande (0·77 μ) von der Größe der Ionen wird in Lösungen von Alkali- und Erdalkalichloriden untersucht. Die Verschiebung ist dem Radius ziemlich proportional; sie ist in den Lösungen 2-wertiger Kationen (auf gleiche Normalität bezogen) etwa doppelt so groß wie im Fall einwertiger.

2. In den untersuchten Kaliumhalogenidlösungen ist die Verschiebung der Bande vom Radius unabhängig; durch das Jodion wird aber die Bande wesentlich stärker verschärft als durch Cl^- und Br^-.

3. Nicht nur die Größe, sondern auch die Struktur der gelösten Ionen scheint für die Beeinflussung der Wassermoleküle maßgebend zu sein (NH_4^+, ClO_4^- usw.). Dieser Umstand spricht neben anderen für die Annahme einer quasikristallinen Struktur der Wassermoleküle im flüssigen Zustand.

4. Aus der Temperaturabhängigkeit der spektralen Lage des untersuchten Wasserabsorptionsmaximums in Lösungen ergibt sich, daß im Falle solcher Ionen, die sowohl eine depolymerisierende wie hydratisierende Wirkung auf das Wasser ausüben, für das Überwiegen des einen oder des anderen Effektes bei verschiedenen Temperaturen der Assoziationszustand des reinen Wassers bei der betreffenden Temperatur entscheidend ist. Der Übergang von Strukturauflockerung zu Strukturverfestigung mit steigender Temperatur erklärt sich aus der zunehmenden Konzentration an depolymerisierten, der Hydratation zur Verfügung stehenden Wassermoleküle (Typus KJ). Aus den Grenzfällen: Verschwinden der Hydratation (Typus $NaClO_4$) bzw. der Depolymerisation (Typus $MgCl_2$) geht hervor, daß die Annahme einer unwahrscheinlichen Temperaturabhängigkeit der Einwirkung der Ionen auf das Wasser nicht erforderlich ist.

I. Einleitung.

In einer ersten, vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Mitteilung[1]) wurde festgestellt, daß die Beeinflussung der Wasserabsorptionskurve in Lösungen im wesentlichen von der Größe der gelösten Ionen abhängt. Diese Abhängigkeit wird im ersten Teil dieser Arbeit noch quantitativ untersucht. — Von den in der letzten Zeit entwickelten Anschauungen über die Struktur von Wasser und

[1]) Ganz, E., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 163. In der Folge kurz mit I zitiert.

wässerigen Lösungen[1]) ausgehend, soll im zweiten Teil an Hand weiterer Messungen der Temperaturabhängigkeit der spektralen Lage des Absorptionsmaximums bei 0·77 μ die Wechselwirkung zwischen Wasser und gelöster Substanz diskutiert werden.

II. Ergebnisse.

1a. Einfluß der Kationen. In Fig. 1 und 2 sind die Absorptionskurven je der konzentriertesten der untersuchten Lösungen aufgezeichnet. Alle Alkalichloride verschärfen das Absorptionsmaximum

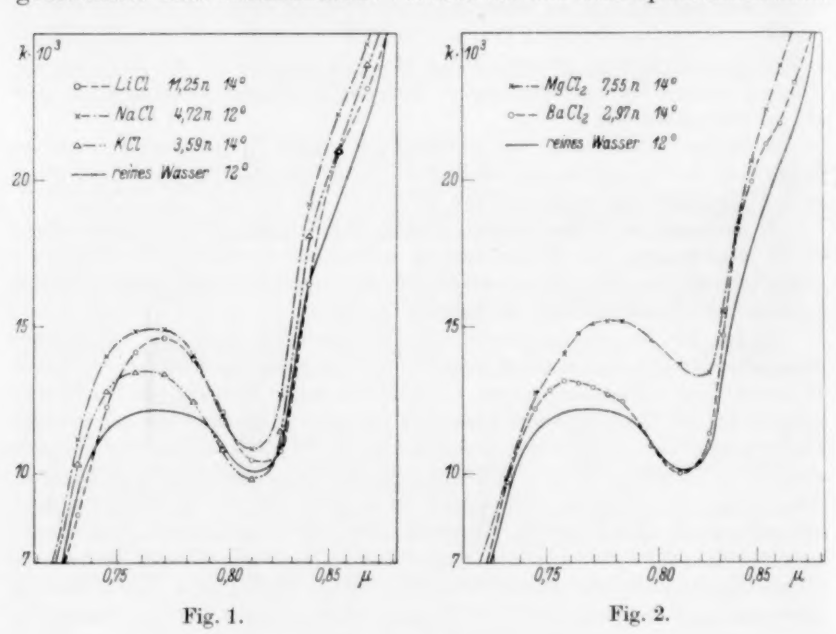


Fig. 1. Fig. 2.

bei 0·77 μ, ohne dessen durch die Temperatur bedingte Form stark zu modifizieren. Das Maximum verschiebt sich mit größer werdendem Kationenradius gegen kürzere Wellenlängen. Von einem Vergleich der Absolutwerte der Absorptionskonstanten im Maximum muß im Fall verschiedener Lösungen abgesehen werden, da die Absorptionskurven durch die ungleiche Eigenabsorption der gelösten Salze ver-

[1]) Bernal, J. D. und Fowler, R. H., J. chem. Physics **1** (1933) 515. Cabrera, B. und Fahlenbrach, H., Z. Physik **89** (1934) 166. Kinsey, E. L. und Sponslor, O. L., Proc. physic. Soc. **45** (1933) 768. Physic. Rev. **40** (1932) 1035. Suhrmann, R. und Breyer, F., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; **23** (1933) 193.

schieden stark in der Ordinatenrichtung verschoben werden. Die Absolutwerte von k sind ohnehin bei den hier gezeigten, in der warmen Jahreszeit ausgeführten Messungen mit einem etwas größeren Fehler behaftet als die in der ersten Arbeit veröffentlichten. Infolge der größeren absoluten Feuchtigkeit rückte der Taupunkt sehr nahe an die Versuchstemperatur und ein geringes Beschlagen der Abschlußscheiben der Absorptionströge war unvermeidlich. (Die Messungen mußten aber bei der tiefstmöglichen Temperatur ausgeführt werden, da die Effekte in den meisten Fällen mit steigender Temperatur geringer werden.) Dagegen wird die Differenz zwischen der Absorptionskonstanten im Maximum (0·76 bis 0·77 μ) und im Minimum (0·81 μ), die als Maß für die Verschärfung, d. h. für die Anzahl der durch Depolymerisation oder Strukturauflockerung hinzukommenden Moleküle (oder Molekülkomplexe) gelten kann, von diesen Fehlern nicht betroffen. In Tabelle 1 sind die aus Fig. 1 entnommenen Differenzen zusammengestellt und unter Annahme der in Arbeit I, Fig. 4

Tabelle 1. Verschärfung der Bande durch Alkalichloride.

Gelöste Chloride	Konzentration	$k_{max.} - k_{min.}$		Verschärfung		Kationenradius
		der Lösung	von reinem Wasser	absolut	pro g-Äquivalent	
Li	11·25 norm.	4·1	2·0	2·1	0·19	0·78 Å
Na	4·72 „	4·0	2·0	2·0	0·42	0·98 Å
K	3·59 „	3·6	2·0	1·6	0·45	1·33 Å

gefundenen linearen Abhängigkeit von $k_{max.}$ von der Konzentration pro Grammäquivalent umgerechnet. Hier wie bei der Betrachtung der spektralen Lage des Maximums nimmt der strukturauflockernde (temperaturerhöhende) Einfluß mit der Größe des Kations zu. Die Analogie ist aber nicht vollständig. Würde man z. B. die Verschiebung des Maximums nach größeren Wellenlängen im Fall des *LiCl* einfach durch eine Bildung größerer Komplexe (Hydratation) erklären wollen, so wäre eine Verflachung des Absorptionsmaximums zu erwarten und nicht eine, wenn auch geringe Verschärfung. Eine eingehendere Diskussion folgt am Ende dieser Arbeit bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit, insoweit es diese, auf dem steilen Anstieg der Absorption gegen Ultrarot überlagerte Bande erlaubt.

Von den Erdalkalien sind in Fig. 2 der Übersichtlichkeit halber nur Magnesium- und Bariumchlorid eingezeichnet. Sie zeigen in

ausgeprägterem Maße dasselbe Verhalten wie die Alkalichloride. Auffallend ist die beginnende Verflachung der Bande in $MgCl_2$-Lösung (vgl. $AlCl_3$ Fig. 5 und HCl Fig. I/14) und das Hervortreten der 0·84 μ-Bande unter dem Einfluß des großen Bariumions.

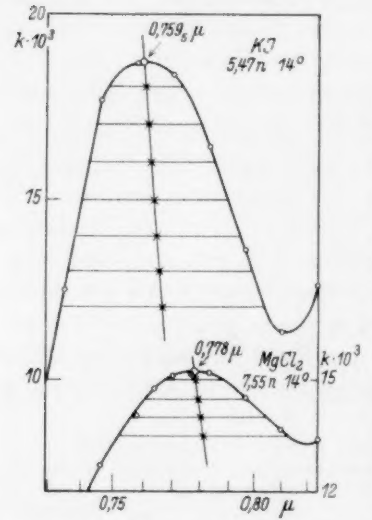


Fig. 3. Methode zur Bestimmung der Lage des Absorptionsmaximums.

Die Lage des Maximums[1]) als Funktion der Größe der Ionen (Werte von GOLDSCHMIDT) ist in Fig. 4 für 3·5 norm. einwertige Chloride und für 3·0 norm. Erdalkalichloride dargestellt. Die untersuchten Lösungen differierten maximal um 0·25 norm. von der angegebenen Vergleichskonzentration. Die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Lage des Maximums (siehe Fig. 8) rechtfertigt, über solche kleine Konzentrationsintervalle linear zu interpolieren. Die dadurch möglicherweise entstehende Unsicherheit liegt weit unter dem Meßfehler. Die spektrale Ver-

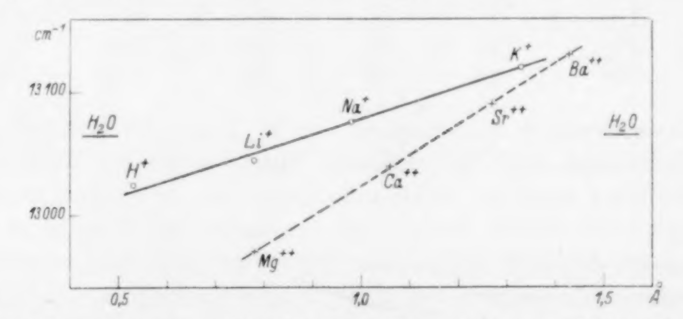


Fig. 4. Abhängigkeit der spektralen Lage der Wasserbande vom Radius der gelösten Kationen.

[1]) Die Bestimmung der spektralen Lage der Maxima erfolgte wie schon früher nach der in Fig. 3 dargestellten Methode. Es hatte sich gezeigt, daß sich durch mehrmaliges Ermitteln des Zentrums der Bande im Inneren und durch Schneiden dieser „Mittellinie" mit der Absorptionskurve eine wesentlich größere Genauigkeit erzielen läßt, als durch Häufung von Meßpunkten im Maximum und Aufsuchen der horizontalen Tangente. Selbstverständlich wird die Genauigkeit der hier verwendeten Methode mit zunehmender Verflachung der Bande geringer.

schiebung ist der Ionengröße innerhalb der erreichbaren Genauigkeit proportional; die Neigung $\Delta\nu/\Delta R$ der Geraden ist aber für zweiwertige Chloride doppelt so groß wie für einwertige, trotzdem als Vergleichsbasis die Normalität und nicht die Molarität der Lösungen verwendet wird. Kontrollmessungen bestätigten diesen Befund. SUHRMANN und BREYER (loc. cit.) hatten zwar gefunden, daß $CaCl_2$ in einer ähnlichen Darstellung ($\Delta\nu$ der Bande 1·96 μ gegen n/R) in äquimolaren Lösungen auf der Geraden der Alkalichloride lag. Zur Entscheidung wären auch in diesem Fall die drei weiteren Erdalkalichloride zu messen.

Einen noch stärkeren Einfluß übt das Aluminiumchlorid auf die Verflachung der Wasserbande aus (Fig. 5 und Tabelle 2). Die Verschiebung des Maximums gegen Rot bleibt aber hinter der durch

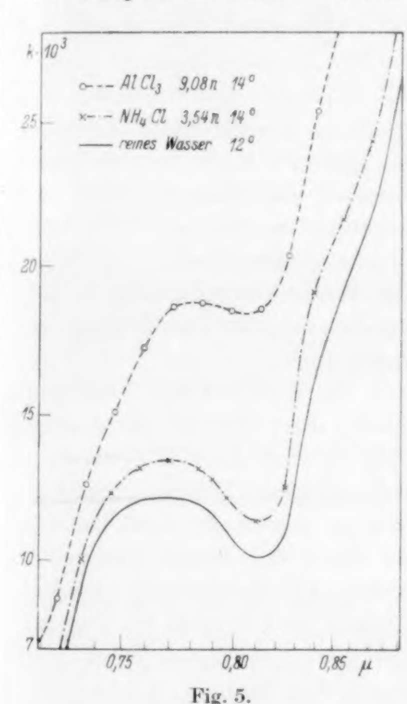


Fig. 5.

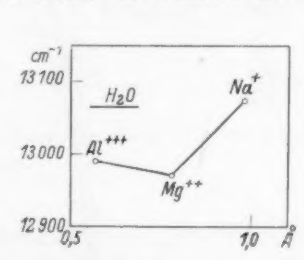


Fig. 6. Abhängigkeit der spektralen Lage der Wasserbande vom Radius der drei ersten Elemente der zweiten Periode.

das zweiwertige Magnesium bewirkten zurück (Fig. 6). Eine Erklärung dafür ist in diesem weniger übersichtlichen Fall (gelbe Lösung, starke Eigenabsorption der Ionen, Ansäuerung der Lösung mit einigen Tropfen HCl zur Vermeidung einer Trübung durch $Al(OH)_3$) vielleicht in unvollständiger Dissoziation zu suchen. Die weitgehende Übereinstimmung im Typus der Absorptionskurve mit HCl Fig. I/14 spricht wegen der fast gleichen Größe der Kationen (H^+ 0·53 Å, Al^{3+} 0·57 Å) durchaus für die Annahme einer quasikristallinen Struktur des Wassers. Ein weiteres Argument für diese Anschauung ist die schon in Arbeit I dargelegte Erfahrung, daß neben der Ionen-

Tabelle 2. Verschärfung bzw. Verflachung der Bande durch 1-, 2- und 3-wertige Kationen.

Gelöste Chloride	Konzentration	$k_{max.} - k_{min.}$ der Lösung	$k_{max.} - k_{min.}$ von reinem Wasser	Verschärfung (+) bzw. Verflachung (—) absolut	Verschärfung (+) bzw. Verflachung (—) pro g-Äquivalent	Kationenradius
Na^{+}	4·72 norm.	4·0	2·0	+ 2·0	+ 0·42	0·98 Å
Mg^{2+}	7·55 „	1·9	2·0	— 0·1	— 0·01	0·78 Å
Al^{3+}	9·08 „	0·4	2·0	— 1·6	— 0·18	0·57 Å

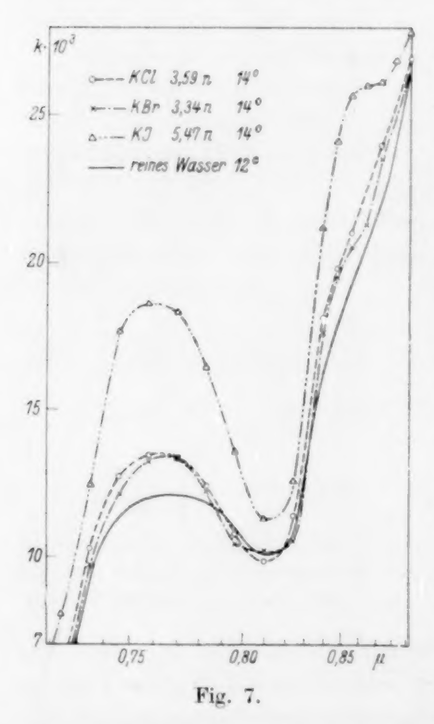


Fig. 7.

größe die Ionenstruktur eine ganz maßgebende Rolle für die Beeinflussung des Wassers spielt. So verändert das Ammoniumion trotz seinem großen Radius von 1·43 Å die Wasserabsorptionskurve, abgesehen von einer Parallelverschiebung, nicht.

1b. Einfluß der Anionen. Unter dem Einfluß des Jodions (Fig. 7) wird die 0·77 μ-Bande in der gleichen Weise verschärft, wie es Suhrmann und Breyer an der 1·96 μ-Bande beobachtet haben. Der Unterschied zwischen Chlorid und Bromid ist dagegen gering, nur die 0·84 μ-Bande wird durch das Bromion schwach angedeutet. In *KJ*-Lösung hat diese zweite Bande ungefähr dieselbe Intensität wie in einer Chloratlösung bzw. reinem Wasser von etwa 55° C. Alle drei Kaliumhalogenide verschieben in äquinormalen Lösungen das erste Maximum gegen reines Wasser um den gleichen Betrag nach größeren Frequenzen. Die Unabhängigkeit der spektralen Lage von der Ionengröße steht zwischen den Beobachtungen von Suhrmann und Breyer und Matossi und Fesser[1]), die mit zu-

[1]) Matossi, F. und Fesser, H., Z. Physik **96** (1935) 12.

nehmendem Halogenionenradius an der 1·45 μ-, 1·96 μ- und 3·05 μ-Bande eine Verschiebung nach kleineren bzw. an der 6·25 μ-Bande nach größeren Wellenlängen gefunden hatten.

Der Einfluß der Ionenstruktur zeigt sich auch bei den Anionen, besonders bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit (vgl. Fig. I/12). Die gerade noch meßbare Verschiebung des Maximums mit steigender Konzentration an *NaCl* erlaubte keine Aussage, ob die Bande auch unter dem Einfluß einfacher Anionen von einer gewissen Konzentration an keine weitere spektrale Verschiebung zeige. Die Untersuchung von *LiCl*, *KJ* und $MgCl_2$ (Fig. 8a) ergibt jedoch,

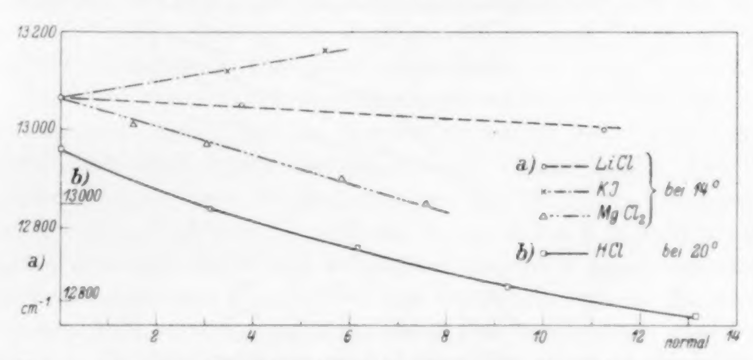


Fig. 8. Konzentrationsabhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums des Wassers.

daß bis nahe zur Sättigung Proportionalität zwischen Verschiebung des Maximums und Konzentration besteht. Im Fall von *HCl* (Fig. 8b) nimmt die Einwirkung der Ionen allerdings in konzentrierteren Lösungen allmählich ab. Dieser Effekt ist aber meines Erachtens nicht mit der in über 3 norm. Natriumnitrat und Perchloratlösungen gefundenen Unabhängigkeit der Lage des Maximums von der Konzentration zu identifizieren.

2. Von den Anschauungen von Suhrmann und Breyer über die Beeinflussung von Kaliumjodid auf Wasser (weitgehende Dissoziation und geringe Hydratation bei Zimmertemperatur) ausgehend, hatten Cabrera und Fahlenbrach (loc. cit.) ihre magnetischen Messungen an *KJ*-Lösungen in der Weise gedeutet, daß sie mit steigender Temperatur eine Abnahme der Depolymerisation und eine Zunahme der Hydratation annahmen. Die Temperaturabhängigkeit

der Lage der 0·77 μ-Bande (Fig. 9)[1]) zeigt auf den ersten Blick entsprechendes Verhalten. Bei Temperaturen unter 25° ist das Maximum in KJ-Lösungen in bezug auf reines Wasser nach kleineren Wellenlängen verschoben (Strukturauflockerung). Bei höheren Temperaturen zeigt sich der entgegengesetzte, auf eine Strukturverfestigung deutende Effekt. Dasselbe hatte sich in geringerem Maße schon bei $NaCl$, $NaClO_3$ und $NaNO_3$ (Fig. I/13) gezeigt, ohne dort näher diskutiert zu werden. Meines Erachtens ist diese Erscheinung erst auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Molekülstruktur in reinem W a s s e r zu verstehen. Die Zahl der noch ungestörten

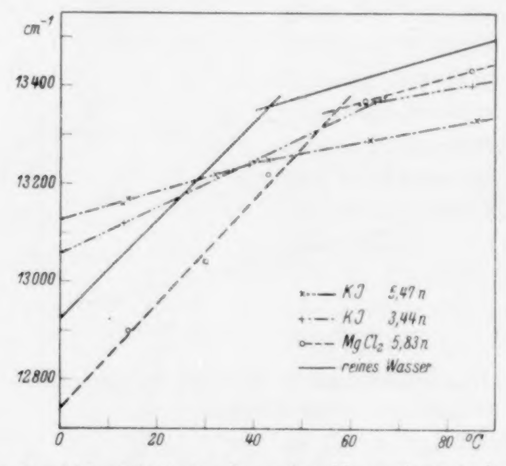


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von Wasser in Lösungen.

Molekülkomplexe nimmt mit steigender Temperatur bis etwa 40° rasch, dann langsamer ab[2]). Es ist deshalb zu verstehen, daß die durch das Salz verursachte zusätzliche Auflockerung oder Depolymerisation mit steigender Temperatur scheinbar kleiner wird, ohne daß man zur Annahme einer geringeren depolymerisierenden Wirkung der Ionen gezwungen ist. — Die Anzahl der ,,Einzelmoleküle" wächst in reinem Wasser dementsprechend mit steigender Temperatur. Unter der Voraussetzung, daß Ionen nur sehr viel schwerer Molekülkomplexe an sich binden können als Einzelmoleküle, ist die scheinbar viel

[1]) Die schematische Darstellung durch Gerade ist durch die für die Feststellung von Details zu geringe Meßgenauigkeit bedingt. [2]) MAGAT, M., J. Physique Radium **6** (1935) 179. GANZ, E., Ann. Physik **26** (1936) 331.

stärkere Hydratation bei hoher Temperatur erklärlich. Die Ursache ist jedenfalls in der Zunahme der dissoziierten, zur Hydratation verfügbaren Wassermoleküle und nicht in einer der Thermodynamik widersprechenden, mit steigender Temperatur zunehmenden Hydratisierungswirkung der Ionen zu suchen. Ob die „scheinbare Hydratisierung" mit steigender Temperatur noch stark zunimmt, möchte ich auf Grund meiner, nur bis 87° reichenden Messungen nicht entscheiden. Die Tatsache, daß sich bei 87° die Wasserbanden unter dem Einfluß von $NaNO_3$ (Fig. I/10) noch wesentlich verschärfen, spricht dafür, daß in reinem Wasser bei dieser Temperatur ein beträchtlicher Teil der Moleküle noch nicht depolymerisiert ist. Auch nach der Strukturtheorie von Bernal und Fowler ist Wasser erst über 200° C als ideale Flüssigkeit anzusehen.

Die eben entwickelten Anschauungen werden gestützt durch die Messung von $MgCl_2$, das bei Zimmertemperatur kaum depolymerisierend aber stark hydratisierend auf das Wasser wirkt. Die Verschiebung gegen lange Wellenlängen ist hier bei hoher Temperatur geringer als im Fall von KJ, weil nur die durch die Temperatur dissoziierten und keine durch den Salzeinfluß zusätzlich depolymerisierten Wassermoleküle der Hydratation zur Verfügung stehen. In diesem einfachen Fall, wo der eine Effekt stark über den anderen überwiegt, läßt sich die Strukturtemperatur[1]) über den ganzen untersuchten Bereich zu etwa −15° angeben. Der andere extreme Fall war das $NaClO_4$ (Fig. I/13). Dort trat die Strukturverfestigung durch Hydratisierung weitgehend hinter der starken dissoziierenden Wirkung zurück. Für eine verdünntere Lösung ließ sich auch hier eine von der Temperatur wenig abhängige Strukturtemperatur angeben, währenddem in einer über 2 norm. Lösung die Dissoziation der Wassermoleküle schon so weitgehend ist, daß sie durch Temperaturerhöhung nur noch ganz wenig verstärkt werden kann.

Kaliumjodid[2]) ist der ausgesprochendste Vertreter derjenigen bis jetzt untersuchten Salze, die beide Einwirkungen in vergleich-

[1]) Nach Bernal und Fowler definiert als diejenige Temperatur, die reines Wasser haben müßte, um dieselbe innere Struktur aufzuweisen wie das unter dem Einfluß der Ionen stehende Wasser in der Lösung. — Hier ist der Unterschied der Strukturtemperatur gegen die wirkliche Temperatur angegeben. [2]) Die Frage, wie vollständig die Depolymerisation der Wassermoleküle in KJ-Lösungen bei Zimmertemperatur ist, möchte ich (trotz der maximalen Verschärfung) wegen der über doppelt so großen Verschiebung der Bande durch $NaClO_4$ (Fig. I/7) dahingestellt sein lassen.

barem Maße auf das Wasser ausüben. In dieser Gruppe scheint der durch die Temperatur bedingte Assoziationszustand des reinen Wassers entscheidend zu sein, ob eine zusätzliche, durch die Ionen bedingte Strukturzerstörung (Depolymerisation) oder Strukturverfestigung, möglicherweise auch eine neue Strukturbildung (Hydratation) überwiegt. In diesem allgemeinen Fall wird die Strukturtemperatur

$$t_s = F\ (c, R, n, t)$$

nicht nur eine Funktion von Konzentration, Radius (Struktur) und Wertigkeit der gelösten Ionen sein, sondern auch indirekt von der Temperatur abhängen.

Herrn Prof. Dr. W. Gerlach möchte ich auch diesmal für die mir zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts herzlichst danken.

München, Physikalisches Institut der Universität.
September 1936.

Die Oxydation von Rubren im Licht.

Von

W. Koblitz und **H.-J. Schumacher.**

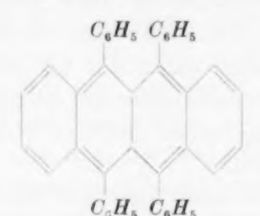
(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 36.)

Es wird die Photooxydation von Rubren in Lösung von Pyridin und von Benzol eingehend untersucht. Es wird ein Schema aufgestellt, daß die experimentellen Resultate in guter Näherung wiederzugeben gestattet. Es zeigt sich, daß weder angeregte Sauerstoff- noch besonders langlebige Rubren-Moleküle für die Oxydation von Bedeutung sind.

Einleitung.

Der Kohlenwasserstoff Rubren wurde zuerst von MOUREU und DUFRAISSE[1]) dargestellt, und nach verschiedenen Richtungen hin eingehend untersucht. Das Rubren hat die Bruttoformel $C_{42}H_{28}$ und ist seiner Konstitution nach, wie neuere Forschungen gezeigt haben, ein 9,10,11,12-Tetraphenylnaphthazen[2]).



Das Rubren und einige seiner Abkömmlinge haben nun Eigenschaften, die es auch dem physikalischen Chemiker als interessante Verbindung erscheinen lassen. So vermag es z. B. unter dem Einfluß des Lichtes je Molekül ein Molekül Sauerstoff anzulagern, das es beim Erwärmen unter Lichtaussendung wieder abgibt. Der Sauerstoff geht als Molekül wieder aus dem Peroxyd RuO_2 heraus, das Rubren bleibt unverändert zurück. Diese Eigenschaft der reversiblen Sauerstoffaufnahme und -abgabe hat es mit dem Hämoglobin gemeinsam.

---

[1]) DUFRAISSE, CH., Bull. Soc. chim. France (4) **53** (1933) 789; dort auch Literaturzusammenstellung. [2]) DUFRAISSE, CH. und VELLUZ, L., C. R. Acad. Sci. Paris **201** (1935) 1394.

Das im Licht gebildete Peroxyd ist farblos, das Rubren selbst dagegen leuchtend rot gefärbt. Es fluoresziert in Lösung stark und kann als Sensibilisator für organische Oxydationsreaktionen benutzt werden.

Man hat nun das Rubren wegen des oben geschilderten Verhaltens seiner Lösungen dem Licht und dem Sauerstoff gegenüber in Beziehung gebracht zum Chlorophyll. Man hat versucht aus Untersuchungen über die Sauerstoffaufnahme von Rubrenlösungen im Licht und aus Messungen der Fluorescenzstrahlung von Rubrenlösungen Schlüsse zu ziehen über die Rolle des Sauerstoffes bei der Kohlensäureassimilation[1]). Es soll hier nun nicht festgestellt werden, ob und inwieweit es sinnvoll ist, zwischen der photochemischen Oxydation des Rubrens und der Rolle des Sauerstoffes bei der Kohlensäureassimilation Analogien zu suchen, es soll jedoch betont werden, daß die Grundlage für derartige Überlegungen zunächst einmal einwandfreie Messungen sein müssen. Nun liegen über die Oxydation des Rubrens zwei Arbeiten vor von H. Gaffron[2]) und von E. J. Bowen und Steadman[3]). Der erstere arbeitete in Lösungen von Pyridin, der letztere in Lösungen von Benzol. Die experimentellen Ergebnisse der beiden Arbeiten und naturgemäß auch ihre theoretische Deutung weichen in wesentlichen Punkten völlig voneinander ab.

Wir haben uns infolgedessen die Aufgabe gestellt, die Kinetik der photochemischen Rubrenoxydation möglichst genau zu messen, und mit Hilfe dieser Ergebnisse dann zu versuchen, den Reaktionsmechanismus aufzufinden.

Wir wollen zunächst noch kurz auf die oben zitierten Arbeiten von Gaffron und Bowen eingehen. Gaffron arbeitete in Lösungen von Pyridin. Er findet für die Bildung des Peroxydes bei hoher Rubrenkonzentration eine Quantenausbeute von praktisch 1 Molekel/$h\nu$, die nur wenig vom Sauerstoffdruck abhängt. Bei geringer Rubrenkonzentration wird der Sauerstoffeinfluß etwas größer, bleibt aber immer noch ziemlich gering. Der Temperaturkoeffizient ist etwa 1. Zur Deutung seiner Versuchsergebnisse gibt Gaffron folgendes Reaktionsschema an:

1. $Ru + h\nu = Ru^-$
2. $Ru^- + O_2 = RuO_2$

---

[1]) Gaffron, H., Biochem. Z. **264** (1933) 251; **287** (1936) 130. Kautsky, H., Biochem. Z. **284** (1936) 412. [2]) Gaffron, H., Biochem. Z. **264** (loc. cit.). [3]) Bowen, E. J. und Steadman, F., J. chem. Soc. London **1934**, 1098.

$$
\begin{aligned}
&3. \quad Ru^- + Ru + O_2 = RuO_2 + Ru\\
&4. \quad Ru^- \rightarrow Ru''\\
&5. \quad 2Ru + Ru^- = Ru'' + 2Ru\\
&6. \quad Ru^- \rightarrow Ru.
\end{aligned}
$$

Jedes Ru'' reagiert mit O_2 unter Bildung von RuO_2 und Ru. Das führt zu der Geschwindigkeitsgleichung (QA = Quantenausbeute):

$$QA = 1 - \frac{k_6}{k_2[O_2] + k_3[O_2][Ru] + k_5[Ru]^2 + k_4 + k_6},$$

die mit den entsprechenden passend gewählten Zahlenwerten die folgende Form annimmt:

$$QA = 1 - \frac{1}{0{\cdot}30[Ru]^2 + 2{\cdot}4[Ru][O_2] + 1{\cdot}2[O_2] + 0{\cdot}25 + 1}. \qquad (1)$$

Diese Gleichung liefert das merkwürdige Ergebnis, daß für die Sauerstoffkonzentration Null bei kleiner Rubrenkonzentration die Quantenausbeute der Oxydationsreaktion einen Wert von etwa 0·30 hat und für eine Rubrenkonzentration von etwa $3 \cdot 10^{-2}$ Molekel/$h\nu$ und ebenfalls eine Sauerstoffkonzentration von Null sogar den hohen Wert von 0·75 Molekel/$h\nu$ annimmt.

Dies Resultat ist bedingt durch die Art des angegebenen Reaktionsschemas. Es wird dort nämlich verlangt, daß es einen Anregungszustand des Rubrens gibt, mit Ru'' bezeichnet, der solange bestehen bleibt, bis er mit dem Sauerstoff reagiert hat. Das Ru'' soll auf keine andere Weise desaktiviert werden können. Nach dem Reaktionsschema wäre also dem Ru'' bei Abwesenheit von Sauerstoff eine unendlich große Lebensdauer zuzuschreiben. Zur Erklärung der Versuche genügt es, einen solchen von etwa $^1/_{10}$ bis 1 Sekunde anzunehmen. Dies ist nicht sehr wahrscheinlich, zumal wenn verlangt wird, daß sich dieser etwas ungewöhnliche Anregungszustand auf zwei ganz verschiedene Weisen einstellen soll, nämlich entweder nach 4. $Ru^- \rightarrow Ru''$ oder nach 5. $2Ru + Ru^- = Ru'' + 2Ru$.

Bowen arbeitete in Lösung von Benzol. Er fand, wie man auch erwarten sollte, für O_2 = Null eine Quantenausbeute von Null. Auch die sonstigen numerischen Werte der QA für hohe Konzentrationen von Sauerstoff und Rubren weichen stark von den Gaffronschen ab. Das angegebene Reaktionsschema zeichnet sich durch große Einfachheit aus. Die Oxydation soll nach Bowen im wesentlichen über die Dreierstoßreaktion:

$$Ru^- + Ru + O_2 = RuO_2 + Ru \qquad (2)$$

verlaufen, wobei Ru^- die durch Licht angeregte Ru-Molekel ist. Ru^- kann durch Strahlung (Fluorescenz) oder durch Stoß mit dem Lösungsmittel seine Energie verlieren.

$$Ru^- \rightarrow Ru \text{ (Fluorescenz oder Stoß)} \tag{3}$$

$$QA = \frac{[Ru][O_2]}{\frac{k_3}{k_2} + [Ru][O_2]}. \tag{II}$$

Es fehlen leider Versuche bei niedrigen Sauerstoffdrucken, so daß nicht mit Sicherheit über das angegebene Schema entschieden werden kann. Die folgende der Arbeit von Bowen entnommene Fig. 1 zeigt

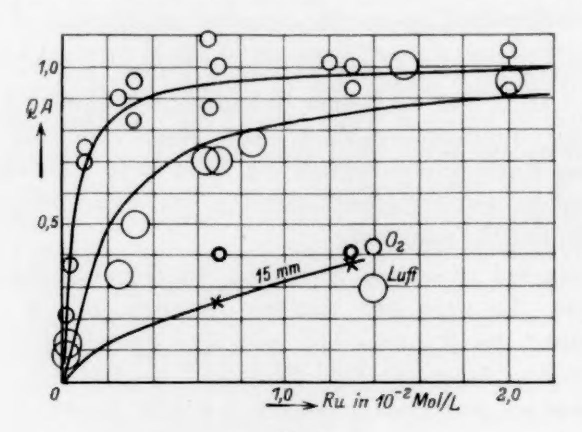


Fig. 1.

an, daß bei kleinem Sauerstoffdruck die Abweichungen der berechneten von den gefundenen Werten besonders groß sind.

Wenn man nun annehmen sollte, daß sowohl die Experimente von Bowen wie auch die von Gaffron fehlerfrei sind, dann muß man auch sofort sagen, daß es keinen Sinn hat von dem Rubren auf das Verhalten des Chlorophylls zu extrapolieren. Denn dann wäre es offenbar so, daß eine geringe Änderung wie die Variation des Lösungsmittels (Gaffron Pyridin, Bowen Benzol) die Eigenschaften und das Verhalten des gelösten Stoffes prinzipiell veränderten. Man könnte also unmöglich aus an einem bestimmten System gemachten Versuchen Schlüsse ziehen, die auch für ein anderes System Geltung haben. Wir waren von vornherein der Ansicht, daß sich das Rubren in den verschiedenen Lösungsmitteln zwar quantitativ aber nicht prinzi-

piell verschieden verhalten würde und haben uns infolgedessen noch einmal daran gemacht, die Kinetik der Sauerstoffaufnahme durch gelöstes Rubren zu bestimmen.

Die experimentelle Anordnung und die Versuche.

Das Prinzip unserer Anordnung war, bei einem bestimmten, konstanten Sauerstoffdruck die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes während einer bestimmten Zeit festzustellen. Einzelheiten im Bau der Apparatur, gehen aus der Fig. 2 hervor.

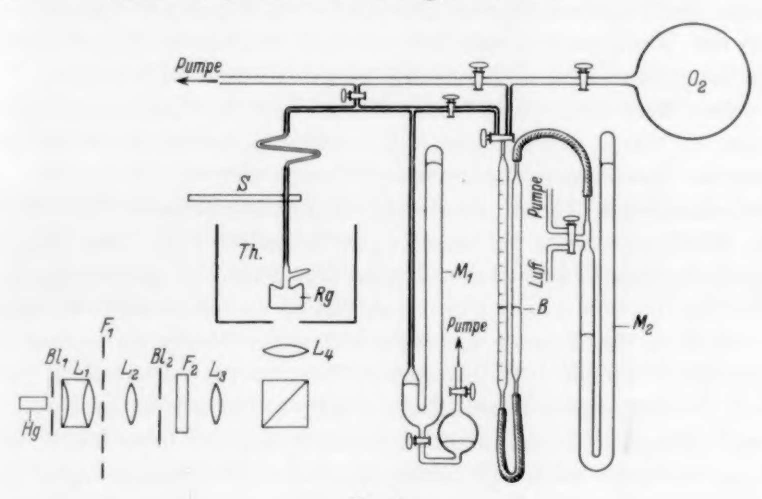


Fig. 2.

Es wurde eine Quarzquecksilberlampe (*Hg*) verwendet, von deren Licht durch geeignete Filter (*F*), Blenden (*Bl*) und Linsen (*L*) ein homogenes, schwach konvergentes Strahlenbündel der Wellenlänge 436 mμ herausgenommen wurde. Mit Hilfe eines Prismas wurde dies von unten in das Reaktionsgefäß (*RG*) geleitet. Letzteres hatte die aus der Figur ersichtliche Gestalt, einen Durchmesser von etwa 4 cm und eine Höhe von etwa 3 cm. Die untere Wand war plan. Nach oben endete das Gefäß in einer starken Kapillare, die über eine gut federnde Spirale zum Manometer und der übrigen Apparatur führte. Am oberen Ende des Reaktionsgefäßes befand sich ein seitlicher Ansatz, der durch eine Schliffkappe, die von außen angekittet war, verschlossen wurde. Das Reaktionsgefäß wurde durch den Ansatz, und zwar stets im Dunkeln, gefüllt. Mit Hilfe einer Pipette wurden

eine bestimmte Anzahl von Kubikzentimetern der Rubrenlösung eingelassen, dann wurde Gefäß plus Inhalt stark gekühlt und die Luft mit der Diffusionspumpe abgepumpt, dann aufgewärmt, gekühlt und abermals abgepumpt, sodann Sauerstoff eingelassen und das Ganze auf Reaktionstemperatur gebracht. Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Thermostaten (*Th*), der unten ein Fenster besaß, und dessen Temperatur auf ± 0·02° konstant gehalten wurde. Gearbeitet wurde bei Temperaturen von 0·3°, 15° und 18° C.

Das Reaktionsgefäß wurde durch eine Schüttelvorrichtung (*S*), die an der Kapillare angriff, in schnelle Schwingungen versetzt. Ein Teil der Flüssigkeit zerspritzte, so daß stets mit völliger Durchmischung und Sauerstoffsättigung gerechnet werden konnte.

Das Manometer (*M*) hatte die aus der Zeichnung ersichtliche Form. Es wurde so gearbeitet, daß das Quecksilber im linken Schenkel stets an derselben Stelle stand und zwar ziemlich weit oben, um den schädlichen Raum möglichst klein zu gestalten. Der Stand des Meniscus wurde an einer Spiegelglasskala auf etwa $^1/_{25}$ mm genau abgelesen. Die Zimmertemperatur wurde möglichst konstant gehalten, um keine Fehler in der Ablesung zu bekommen. Es wurde nun mittels der Bürette (*B*) eine bestimmte Menge Sauerstoff von bekanntem Druck und bekannter Temperatur eingelassen. (Auf Normalbedingungen umgerechnet waren es im allgemeinen $^1/_{10}$ bis 1 cm³.) Da das Gesamtvolumen, Reaktionsgefäß + toter Raum, etwa 50 cm³ betrug, waren die entsprechenden Druckänderungen groß genug, um einwandfreie Messungen zuzulassen. Es wurde dann belichtet und die Zeit bestimmt, innerhalb der der Quecksilbermeniscus wieder seinen alten Stand erreicht hatte.

Das Rubren wurde nach einer besonders ausgearbeiteten Methode dargestellt[1]). Das verwendete Pyridin und Benzol waren reinste mehrmals destillierte Produkte von Merck. Die Lösungen von Rubren wurden im Dunkeln unter Stickstoff aufbewahrt.

Von Zeit zu Zeit wurde die Lichtintensität gemessen und zwar mit einer Mollschen Flächenthermosäule und Spiegelgalvanometer. Geeicht wurde mit einer Kohlenfadenlampe des Bureau of Standards Washington D. C.

---

[1]) Koblitz, W. und Wittmeyer, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1806. Den Herren Ch. Dufraise und H. Gaffron, die uns, bevor es uns gelungen war, Rubren herzustellen, etwa $^1/_2$ g zur Verfügung stellten, danken wir vielmals, desgleichen Herrn Bowen für Ratschläge bei der Herstellung dieses Stoffes.

Vor Beginn der Versuche wurde die Menge Sauerstoff bestimmt, die im Licht von einer Lösung bekannter Rubrenkonzentration aufgenommen wurde. Es zeigte sich, daß diese Menge bis auf 1 bis 2% übereinstimmte mit dem, was man erwarten sollte, wenn die Reaktion nach der Bruttogleichung $Ru + O_2 = RuO_2$ verlief. Das verwendete Rubren war hiernach also sehr rein.

Wegen des sehr hohen Absorptionskoeffizienten des Rubrens für Licht der verwendeten Wellenlänge mußte, um ständige Sättigung mit Sauerstoff zu gewährleisten und um Konzentrationsunterschiede in der Lösung zu vermeiden, sehr stark geschüttelt werden. Der Absorptionskoeffizient für $\lambda = 436$ mμ[1]) ist so groß, daß selbst bei der geringsten von uns verwendeten Konzentration 95% des Lichtes bereits in einer Schichtdicke von der Größenordnung eines Millimeters absorbiert wurden.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem absorbierten Licht verlaufen soll, so ließ sich leicht angeben, wann die Versuchsbedingungen einwandfrei waren. Sie waren es immer dann, wenn mit steigender Lichtintensität die Geschwindigkeit hiermit proportional anstieg.

Die Versuche wurden im allgemeinen so ausgeführt, daß für eine bestimmte Rubrenkonzentration die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei einem bestimmten Sauerstoffdruck gemessen wurde. Mit derselben Lösung wurden nicht mehr als drei Messungen ausgeführt, dann wurde sie aus dem Reaktionsgefäß herausgenommen und neue Lösung eingeführt. Man hätte an sich auch den Verlauf der Sauerstoffaufnahme solange messen können, bis alles Rubren verbraucht war. Von diesem Verfahren wurde aber kein Gebrauch gemacht, um den Einfluß des gebildeten RuO_2, der, wie Messungen zeigten, zwar klein war, völlig auszuschalten.

Im folgenden werden zunächst die Versuche in Pyridin behandelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen in Pyridinlösung und ihre Diskussion.

Die Ergebnisse dieser Versuche weichen von denen Gaffrons stark ab. Vor allem wurde offenbar, daß der Sauerstoffeinfluß sehr viel größer ist und daß bei $p_{O_2} = 0$ auch die Quantenausbeute den Wert Null annimmt. Sie zeigten, und hiermit stimmen wir mit Gaffron

[1]) Gaffron, H., Biochem. Z. **264** (1933) 251. Dufraisse, Ch., Z. physik. Chem. **130** (1927) 472.

und Bowen überein, daß es nicht möglich ist, die Reaktion durch ein einfaches Schema darzustellen. Etwa derart, daß primär ein angeregtes Rubrenmolekül entsteht, das nun entweder seine Energie durch Strahlung oder Stoß verlieren kann oder aber durch Reaktion mit Sauerstoff das Peroxyd bildet.

Es zeigte sich vielmehr, daß das durch Licht angeregte Rubrenmolekül nicht fähig ist, direkt durch Stoß mit Sauerstoff ein stabiles Rubrenoxydmolekül zu liefern. Das angeregte Rubrenmolekül muß vielmehr mit einem zweiten Rubrenmolekül zusammentreffen, wobei dann ein solches (Ru^*) resultiert, das nunmehr zur Oxydbildung fähig ist. Das entspricht auch ungefähr der Auffassung von Bowen über den Reaktionsverlauf, mit dem Unterschied, daß Bowen die beiden Reaktionen in einen Dreierstoß zusammenfaßt.

Schema der Rubrenoxydation I:

1. $Ru + h\nu = Ru^-$ 3'. $Ru^* = Ru + h\nu''$
2. $Ru^- = Ru + h\nu'$ 5. $Ru^* + O_2 = RuO_2$
3. $Ru^- + Ru = Ru^*$

$$\frac{d[RuO_2]}{dt} = \frac{J_{\text{abs.}}[Ru][O_2]}{\left(\frac{k_2}{k_3} + [Ru]\right)\left(\frac{k_3'}{k_5} + [O_2]\right)}$$

gilt angenähert für $[Ru] > 3 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.

Es zeigte sich jedoch, daß diese Reaktionsfolge auch nicht ausreicht, um den Reaktionsverlauf bei geringeren Rubren- und Sauerstoffkonzentrationen richtig wiederzugeben.

Bei geringeren Rubrenkonzentrationen findet man experimentelle Abweichungen derart, daß die Sauerstoffabhängigkeit der Geschwindigkeit sich bereits bei höheren Sauerstoffdrucken bemerkbar macht, als man nach obiger Gleichung erwarten sollte.

Dies führt dazu, für das RuO_2 noch eine zweite Bildungsmöglichkeit anzunehmen (Schema II). Und zwar soll das primär gebildete Ru^--Molekül mit Sauerstoff eine instabile RuO_2'-Molekel bilden, die ihrerseits zur Stabilisierung mit einem weiteren Rubrenmolekül zusammenstoßen muß. Wir haben also zwei Reaktionsmöglichkeiten für das durch Licht angeregte Ru^-, entweder zunächst Reaktion mit einem zweiten Ru-Molekül und dann Bildung eines stabilen Oxydes, oder erst Bildung eines instabilen Oxydes und dann Reaktion mit einem Rubrenmolekül. Die Zwischenprodukte besitzen verschiedene Lebensdauer.

Schema der Rubrenoxydation II:

1. $Ru + h\nu \quad = Ru^-$
2. $Ru^- \quad = Ru + h\nu'$ (Deaktivierung durch Strahlung oder durch Stoß mit einem Lösungsmittelmolekül)
3. $Ru^- + Ru \quad = Ru^*$

3'. $Ru^* \quad = Ru + h\nu''$ (Deaktivierung durch Strahlung oder durch Stoß mit einem Lösungsmittelmolekül)

4. $Ru^- + O_2 \quad = RuO_2^-$
5. $Ru^* + O_2 \quad = RuO_2$
6. $RuO_2^- \quad = Ru + O_2$
7. $RuO_2^- + Ru = RuO_2 + Ru.$

Es sei hierzu bemerkt, daß Reaktion 6. nicht eingeführt ist, weil etwa nach der Dreierstoßtheorie eine Assoziationsreaktion nach 4. nicht ohne weiteres möglich ist; denn für Lösungen, insbesondere noch, wenn der eine Partner ein kompliziert gebautes Molekül ist, kann im allgemeinen Molekülbildung bei jedem Stoß erfolgen, sofern nicht andere Hinderungen bestehen. Es soll lediglich angedeutet werden, daß das nach 4. gebildete Molekül eine beschränkte Lebensdauer hat, falls es nicht durch ein weiteres [*Ru*]-Molekül stabilisiert wird.

Aus dem Reaktionsschema folgt:

$$+\frac{d[RuO_2]}{dt} = k_5[Ru^*][O_2] + k_7[RuO_2^-][Ru]$$

und

$$QA = \frac{[Ru][O_2]}{\left(\frac{k_2}{k_3} + [Ru] + \frac{k_4}{k_3}[O_2]\right)\left(\frac{k_3'}{k_5} + [O_2]\right)} + \frac{[Ru][O_2]}{\left(\frac{k_2}{k_4} + \frac{k_3}{k_4}[Ru] + [O_2]\right)\left(\frac{k_6}{k_7} + [Ru]\right)}. \quad \text{(III)}$$

Es ist an sich nicht verwunderlich, daß hier mehrere Bildungsweisen auftreten. Es erscheint im Gegenteil als ein besonderer Glückszufall, wenn bei chemischen Umsetzungen von verschieden möglichen nur ein einziger Reaktionsweg beschritten wird, zumal die hier in Frage kommenden Reaktionen wohl ohne Aktivierungsenergie verlaufen und sich in der Hauptsache durch ihre verschiedenen sterischen (d. h. temperaturunabhängigen) Faktoren unterscheiden. Obige Gleichung (III) vermag nun allerdings die Kinetik der Oxydationen befriedigend wiederzugeben. Wir haben die [*Ru*]-Konzentration im Verhältnis 1 : 30, den Sauerstoffdruck im Verhältnis 1 : 60 variiert.

Durch Umformung läßt es sich erreichen, daß die Reaktionsgleichung (III) nur noch vier Konstanten enthält. Sie nimmt dann folgende Form an:

$$QA = \frac{[Ru][O_2]}{(k' + [Ru] + k''[O_2])(k''' + [O_2])} + \frac{[Ru][O_2]}{\left(\frac{k'}{k''} + \frac{1}{k''}[Ru] + [O_2]\right)(k'''' + [Ru])}.$$

Bei hoher Rubrenkonzentration und mittlerem Sauerstoffdruck kann das zweite Glied der Gleichung gegenüber dem ersten vernachlässigt werden. Aus derartigen Versuchen lassen sich dann die drei Konstanten des ersten Gliedes der Gleichung berechnen. Die vierte Konstante folgt dann ohne Schwierigkeit aus den übrigen Versuchen. Aus den Versuchsbedingungen folgt, daß man die Ru-Konzentration am besten in der Form $Z \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter und die O_2-Konzentration als $Z' \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter angibt. Dann kann man die Gleichung derart umformen, daß man für $[Ru]$ und $[O_2]$ Z bzw. Z' schreibt, wobei nunmehr:

$$\frac{k_2}{k_3} \cdot 10^2 = k'; \quad \frac{k_4}{k_3} \cdot 10^{-1} = k'' \quad \text{und} \quad \frac{k'_3}{k_5} \cdot 10^3 = k'''$$

$$\frac{k_2}{k_4} \cdot 10^3 = \frac{k'}{k''}; \quad \frac{k_6}{k_7} \cdot 10^2 = k'''' \quad \text{und} \quad \frac{1}{k''} = \frac{k_3}{k_4} \cdot 10^1.$$

Für den Löslichkeitskoeffizienten des Sauerstoffes in Benzol bei 0° C, wurde entsprechend dem kleinen Temperaturkoeffizienten dieser Größen der Wert $\alpha = 0{\cdot}11$ genommen[1]).

Für die Konstanten ergaben sich die folgenden Werte:

$$k' = 1{\cdot}1; \quad k'' = 1/15; \quad k''' = 0{\cdot}20;$$

$$k'/k'' = 16{\cdot}5; \quad 1/k'' = 15; \quad k'''' = 0{\cdot}10,$$

wobei also nunmehr zu berücksichtigen ist, daß man für $[Ru]$ und $[O_2]$ nicht mehr $Z \cdot 10^{-2}$ und $Z' \cdot 10^{-3}$, sondern lediglich Z bzw. Z' setzt.

In den Kurven der Fig. 3 und 4 sind die ausgezogenen Kurven nach obiger Gleichung berechnet, während die Meßpunkte besonders eingezeichnet sind. Zu bemerken ist, daß die Messungen mit $[Ru] > 2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter infolge der zu geringen Löslichkeit des Rubrens bei 0° C bei 18° C ausgeführt wurden. Die Sauerstoffkonzentrationen sind in diesen Fällen mit dem entsprechenden Wert von α berechnet worden.

Was nun das Reaktionsschema anbelangt, so macht es an sich keine Schwierigkeiten, sich zwei Reaktionswege für das durch Licht

---

[1]) Fischer und Pfleiderer, Z. anorg. allg. Chem. **124** (1922) 61. In unserer Arbeit in der Z. Elektrochem. **42** (1936) 522, war für α der Wert 0·18 genommen worden. Entsprechend dieser Abweichung haben auch die Konstanten etwas andere Werte angenommen.

angeregte Rubren vorzustellen. Das Rubren ist ein großes, kompliziert gebautes Molekül, und das absorbierte Lichtquant bringt es offensichtlich noch nicht sofort in den zur Reaktion günstigen Zustand, sondern es bedarf hierzu entweder eines Zusammenstoßes

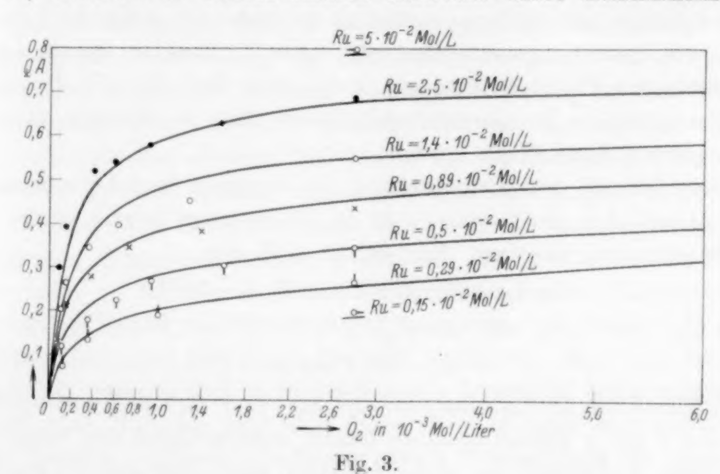


Fig. 3.

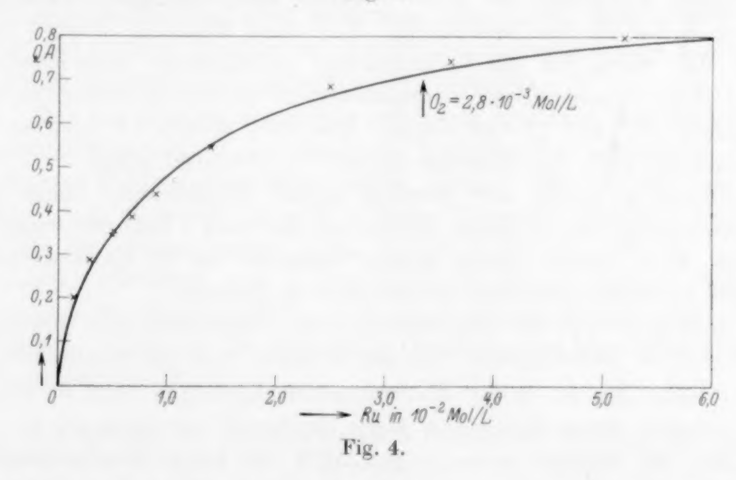


Fig. 4.

mit einem weiteren *Ru*-Molekül oder des Umweges über ein instabiles RuO_2^--Molekül.

Wir glauben, daß das angegebene Schema die wesentlichen Züge der Rubrenoxydation richtig wiederzugeben vermag. Wir halten es für möglich, daß das Reaktionsschema, um alle Einzelheiten der Reaktion wiedergeben zu können, noch erweitert werden muß. Doch

halten wir dies nicht für zweckmäßig, da die Gleichung dann notwendigerweise noch mehr Konstanten enthalten muß und so sehr an Überzeugungskraft und Übersichtlichkeit verliert.

Was die Konstanten der das Reaktionsschema darstellenden Teilreaktionen anbetrifft, so stellen sie entweder die reziproke Lebensdauer von Anregungszuständen oder aber Stoßzahlen (hierin sollen die sterischen Faktoren eingeschlossen sein) dar. Da die Reaktion praktisch keinen Temperaturkoeffizienten hat, so dürften Aktivierungswärmen keine Rolle spielen.

Aus den k', die ja Quotienten aus Stoßzahl und Lebensdauern sind, lassen sich die letzteren, da ja die ersteren relativ genau abzuschätzen sind, angeben. Man erhält z. B. aus

$$(k_2/k_3)\cdot 10^2 = k' = 1{\cdot}1 \text{ und } k_3 \sim 10^{10}$$

$$\text{für } k_2 \sim 10^{-8} \text{ sec, und aus } (k_3'/k_5)\cdot 10^3 = k''' = 0{\cdot}20 \text{ für } k_3 \sim 10^{10}$$

$$k_2' \sim 10^{-8} \text{ sec.}$$

Diese Werte für die Lebensdauer des Ru^- und Ru^* sind naturgemäß nur auf 1 bis 2 Zehnerpotenzen genau, entsprechend der durch die sterischen Faktoren, die nicht bekannt sind, bedingten Unsicherheiten in Größe der Stoßzahlen. Um diese Faktoren können sich auch die Werte für die Lebensdauern voneinander unterscheiden. Die Größenordnung dieser Lebensdauer dürfte jedoch feststehen und zwischen 10^{-7} und 10^{-9} sec liegen. Dies sind Werte, wie man sie im allgemeinen auch für derartige Gebilde zu erwarten pflegt.

Gaffron mußte zur Deutung seiner Experimente einen Anregungszustand des Rubrens annehmen, der etwa 1 Sekunde bestehen bleibt. Er[1]) glaubte hierfür neuere Versuche von H. Kautsky[2]) als Stütze für diese Annahme heranziehen zu können.

Kautsky hat die Fluorescenz von Rubrenlösungen gemessen und zwar in Abhängigkeit von der Rubren- und der Sauerstoffkonzentration. Bis zu mäßig konzentrierten Lösungen fand er starke Fluorescenz, deren Intensität durch Sauerstoff herabgesetzt werden konnte. Er konnte ferner zeigen, daß die stark fluorescierenden Lösungen kein langlebiges Produkt enthielten. Die Lebensdauer der strahlenden Moleküle war sicher kleiner als 10^{-3} sec.

Bei sehr hohen Rubrenkonzentrationen nahm die Fluorescenzhelligkeit stark ab, wohl infolge der Selbstauslöschung. Es konnte bei diesen

[1]) Gaffron, H., Biochem. Z. **284** (1936) 130. [2]) Kautsky, H., Biochem. Z. **284** (1936) 412.

hohen Konzentrationen Strahlung von sehr geringer Intensität beobachtet werden, die auf Moleküle langer Lebensdauer schließen läßt.

Gaffron glaubt den letzteren Befund als Stütze für die Existenz seiner langlebigen Moleküle heranziehen zu können. Hierzu ist jedoch zu sagen, daß es kaum möglich ist, die letztere Beobachtung für die Deutung der kinetischen Messungen heranzuziehen. Die durch langlebige Moleküle bedingte Strahlung ist im Vergleich zur eingestrahlten Intensität derartig schwach, daß es nicht möglich ist, zwischen den wenigen Molekülen, die die Strahlung verursachen und der großen Anzahl, die reagieren, Beziehungen aufzustellen.

Ferner muß betont werden, daß Gaffron auch in verdünnten Lösungen Quantenausbeuten erhält, die sich nur um einen Faktor von etwa $^1/_2$ von denen hoher Rubrenkonzentration unterscheiden. In beiden Fällen soll die Reaktion nach dem von ihm angegebenen Schema über das langlebige Produkt verlaufen. Kautsky hat aber eindeutig gezeigt, daß es in verdünnten Lösungen keine langlebigen angeregten Moleküle gibt, daß diese vielmehr nach sehr kurzer Zeit ihre Energie verlieren. Da unter diesen Bedingungen die gemessene Fluorescenzstrahlung sehr groß war, kann man aber gerade hier sehr viel leichter Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen, als bei den Versuchen in konzentrierten Lösungen.

Das aus unseren Versuchen gefolgerte Ergebnis, daß die für den wesentlichen Verlauf der Reaktion maßgebenden angeregten Moleküle eine kurze Lebensdauer haben, stimmt mit den zitierten Versuchen von Kautsky überein. Unsere Versuche schließen nicht aus — die Quantenausbeuten liegen ja unterhalb von 1 Mol/$h\nu$ — daß es auch, allerdings nur in sehr geringer Konzentration, Moleküle mit anderen Eigenschaften, z. B. großer Lebensdauer gibt. Diese Moleküle spielen für die eigentliche Oxydationsreaktion aber nur eine untergeordnete Rolle.

Die Kinetik der photochemischen Rubrenoxydation in Lösung von Benzol.

Wir haben mit der eingangs beschriebenen Apparatur noch eine Anzahl von Messungen von in Benzol gelöstem Rubren ausgeführt. Da Benzol bei etwa 6° C erstarrt, wurde als Versuchstemperatur 14° C gewählt.

Die Versuche zeigten, daß, wie schon nach den Untersuchungen Bowens zu erwarten war, die Quantenausbeuten, insbesondere bei

niederen *Ru*-Konzentrationen höher liegen als die entsprechenden der Versuche in Pyridinlösung. Die Versuche ließen sich durch die vorher angegebene Gleichung

$$QA = \frac{[Ru][O_2]}{(k' + k''[O_2] + [Ru])(k''' + [O_2])} + \frac{[Ru][O_2]}{\left(\frac{k'}{k''} + \frac{1}{k''}[Ru] + [O_2]\right)(k'''' + [Ru])}$$

in befriedigender Weise darstellen (Fig. 5). Die Konstanten k' bis k'''' hatten naturgemäß andere Werte wie die für Reaktionen in Pyridinlösungen geltenden. Ein Einfluß des Lösungsmittels auf die einzelnen Reaktionen ist durchaus zu erwarten, zumal in k_2 und k_4 außer der

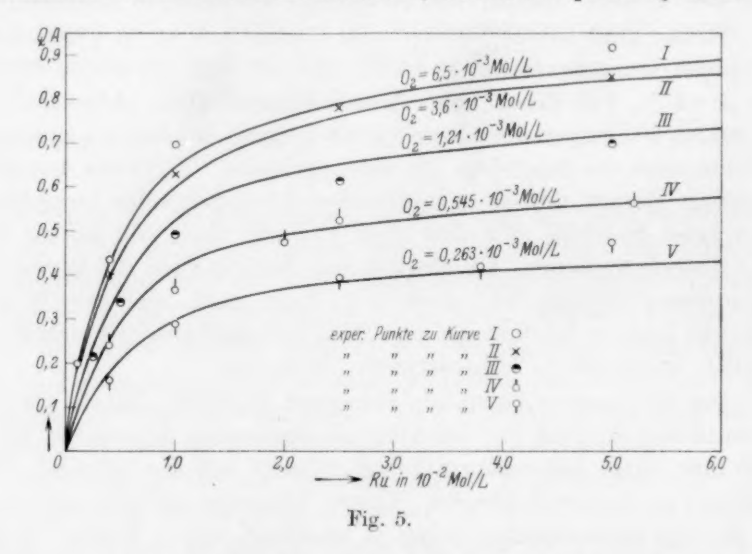


Fig. 5.

Fluorescenz auch der desaktivierende Einfluß des Lösungsmittels enthalten ist, auch die Konstanten der anderen Reaktionen dürften leicht geändert sein. Zur Berechnung der Versuche wurden folgende Werte für die Konstanten benutzt:

$$k' = 0{\cdot}6; \quad k'' = 1/10; \quad k''' = 0{\cdot}3;$$
$$k'/k'' = 6{\cdot}0; \quad 1/k'' = 10; \quad k'''' = 0{\cdot}4.$$

Für die Lebensdauer der angeregten Moleküle ergeben sich hieraus Werte der gleichen Größenordnung wie in Pyridinlösung. Moleküle mit besonders langer Lebensdauer spielen hiernach für die Oxydationsreaktion keine Rolle.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.
November 1936.

Rotation von Anionpolyedern in kubischen Kristallgittern.

III. Die Nitrate.

Von

Chr. Finbak und **O. Hassel.**

(Eingegangen am 16. 11. 36.)

Es werden die kubischen Hochtemperaturformen der Nitrate des *Rb*, *Cs*, *Tl* und NH_4 röntgenographisch untersucht, die „Rotation" der Nitrationen in diesen Salzen näher diskutiert und der Übergang des kubischen $RbNO_3$ in die trigonale Hochtemperaturform erörtert.

In zwei früheren Mitteilungen[1]) sind Ergebnisse unserer Untersuchungen der kubischen Hochtemperaturformen von Perchloraten und Borfluoriden mitgeteilt worden. Wir möchten jetzt eine kurze Mitteilung über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Nitrate folgen lassen, ehe wir das gesamte Ergebnis unserer Untersuchung der Nitrate einwertiger Kationen publizieren.

Es war schon aus optischen Untersuchungen bekannt, daß mehrere solche Nitrate bei höherer Temperatur kubisch werden, nämlich $RbNO_3$[2]), $CsNO_3$[3]), $TlNO_3$[4]) und NH_4NO_3[5]). Im Falle des Rubidiumnitrats wandelt sich die kubische Form bei noch höherer Temperatur in eine trigonale um[5]), bei den anderen der soeben erwähnten Nitrate beobachtet man keine solche Umwandlung. Das einzige dieser Nitrate dessen kubische Hochtemperaturmodifikation bisher röntgenographisch untersucht worden ist, das Ammoniumnitrat[6]) hat nach S. B. Hendricks, F. C. Kracek und E. Posnjak eine Struktur vom Caesiumchloridtypus mit der Gitterkonstante $a = 4{\cdot}40$ Å, und die genannten Verfasser halten es für wahrscheinlich, daß die Nitratgruppen freie räumliche Drehbarkeit besitzen.

Wir haben von den kubischen Modifikationen der erwähnten Nitrate Pulverdiagramme aufgenommen und gefunden, daß in allen

---

[1]) Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 130, 433. [2]) Schwarz, M., Z. Kristallogr. **25** (1892) 614. [3]) Gossner, Z. Kristallogr. **38** (1904) 144. Wallerant, Bull. Soc. franç. Minéral **28** (1905) 325. [4]) van Eyk, Z. physik. Chem. **30** (1899) 440. Gossner, Z. Kristallogr. **38** (1904) 144. [5]) Wallerant, Bull. Soc. franç. Minéral **28** (1905) 325. Das optische Verhalten der genannten Nitrate haben wir selbst nachgeprüft und in Übereinstimmung mit den oben zitierten Angaben gefunden. [6]) Hendricks, S. B., Posnjak, E. und Kracek, F. C., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2766.

Tabelle 1. $RbNO_3$ bei 210° C[1]). FeK_α-Strahlung = 1·934 Å.

Intensität	2e in cm	ϑ	Indizierung	Gitterkonstante
sch.	4·23		1 0 0	
s.st.	4·70	18° 28·74′	1 1 0	4·3147
st.	5·79	22° 47·46′	1 1 1	4·3237
sch+	6·73	26° 30·54′	2 0 0	4·3331
st.	7·58	29° 51·84′	2 1 0	4·3426
st.	8·40	33° 5·70′	2 1 1	4·3380
sch+	9·90	39° 0·30′	2 2 0	4·3457
sch+	10·63	41° 52·92′	3 0 0+2 2 1	4·3454

a Mittel = 4·33 Å. *a* korrigiert = 4·37 Å.

Tabelle 2. $CsNO_3$ bei 170° C. FeK_α-Strahlung = 1·934 Å.

Intensität	2e in cm	ϑ	Indizierung	Gitterkonstante
s.sch.	3·21		1 0 0	
s.st.	4·57	17° 58·15′	1 1 0	4·4329
sch.	5·59	21° 59·83′	1 1 1	4·4725
sch	6·55	25° 47·71′	2 0 0	4·4445
st.	7·34	28° 55·04′	2 1 0	4·4718
sch+	8·11	31° 57·76′	2 1 1	4·4746

a Mittel = $4·45_9$ Å. *a* korrigiert = 4·49 Å.

Tabelle 3. $TlNO_3$ bei 170° C. FeK_α-Strahlung = 1·934 Å.

Intensität	2e in cm	ϑ	Indizierung	Gitterkonstante
sch.	3·37		1 0 0	
s.st.	4·75	18° 40·62′	1 1 0	4·2706
sch.	5·84	22° 59·32′	1 1 1	4·2885
sch.	6·82	26° 51·88′	2 0 0	4·2799
st.	7·69	30° 17·83′	2 1 0	4·2863
sch.	8·50	33° 29·35′	2 1 1	4·2928

a Mittel = $4·28_4$ Å *a* korrigiert = 4·31 Å.

Tabelle 4. NH_4NO_3 bei 150° C. FeK_α-Strahlung = 1·934 Å.

Intensität	2e in cm	ϑ	Indizierung	Gitterkonstante
st.	3·27	12° 50·87′	1 0 0	4·399
sst.	4·64	18° 14·69′	1 1 0	4·368
sch.	5·76	22° 40·18′	1 1 1	4·346
sch+	6·70	26° 23·36′	2 0 0	4·351

a Mittel = $4·36_6$ Å. *a* korrigiert = 4·39 Å.

[1]) Die in dieser und den folgenden Tabellen direkt berechneten Gitterkonstanten beziehen sich auf *NaCl* von derselben Temperatur wofür $a = 5·628$ Å gesetzt wurde. In den „korrigierten" Werten ist die Wärmeausdehnung des *NaCl* berücksichtigt worden.

Tabelle 5.

	Gitterkonstante berechnet	Gitterkonstante beobachtet	Temperatur °C
$TlNO_3$	4·67 Å	4·313 Å	170
$RbNO_3$	4·67 Å	4·371 Å	210
NH_4NO_3	4·60 Å	4·392 Å	150
$CsNO_3$	4·86 Å	4·490 Å	170

Fällen Gitter vorliegen, die mit demjenigen des kubischen NH_4NO_3 große Ähnlichkeit aufweisen. Die Vermessung der Diagramme sowie die daraus folgenden Gitterkonstanten finden sich in den Tabellen 1 bis 4. Untersucht man die Möglichkeit für unbehinderte räumliche Rotation der Nitrationen, indem man plausible Werte der kleinstmöglichen Atomabstände verwendet, etwa mit dem Abstand $N-O$ $= 1·24$ Å und Benutzung der Goldschmidtschen Ionenradien, so sieht man leicht ein, daß eine solche nicht einmal im Ammoniumnitrat möglich ist (Tabelle 5)[1]. Auf der Kugelfläche um das N-Atom mit dem Radius 1·24 Å wird es also Bereiche geben, wo die Wahrscheinlichkeit ein O-Kern anzutreffen, jedenfalls sehr klein ist. Auf zwei experimentelle Tatsachen möchten wir in dieser Verbindung hinweisen:

1. Die Gitterkonstanten der kubischen Nitrate steigen, wie aus den Tabellen ersichtlich, in der Reihenfolge Tl, Rb, NH_4, Cs und nicht wie im Falle normaler Verbindungen zu erwarten, in der Reihenfolge NH_4, Rb, Tl, Cs.

2. Das kubische Rubidiumnitrat geht bei 219°[2]) in eine trigonale Modifikation über, die mit den trigonalen Modifikationen des $NaNO_3$[3]) bzw. KNO_3[4]) isomorph ist, und in der die Nitrationen unzweifelhaft um die trigonale Hauptachse rotieren.

Da die Rotationsenergie der Nitrationen in der trigonalen Modifikation des $RbNO_3$ größer sein muß als in der kubischen Modifikation, ist die „kubische" Symmetrie des Nitrations in der letzteren Modifikation also nicht als eine Folge besonders heftiger Wärmebewegung anzusehen. Der ziemlich enge Raum, der den Nitrationen zur Verfügung steht, macht es im Gegenteil wahrscheinlich, daß die räum-

[1]) In der Tabelle 5 sind die „berechneten" Gitterkonstanten erhalten, indem zunächst $N-O = 1·24$ Å angenommen wurde und der kleinste Abstand O-Kation $= 1·32 +$ Kationradius nach Goldschmidt. [2]) Wallerant, Bull. Soc. franç. Minéral **28** (1905) 325. Schwarz, M., Z. Kristallogr. **25** (1892) 614. [3]) Kracek, F. C. und Posnjak, E., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1183. [4]) Barth, T. F. W. und Kasanda, C. J., Carnegie Inst. Year Book 1932 bis 1933, 60.

liche „Rotation“ der Nitrationen als die Folge einer besonders ausgesprochenen Störung ihrer Rotationsbewegung seitens der umgebenden acht Kationen anzusehen ist, wobei die Wechselwirkung der Anionen untereinander auch zu berücksichtigen ist. Die oben erwähnte „anomale“ Reihenfolge der Gitterkonstanten der kubischen Nitrate läßt sich, wie es scheint, zwanglos mit solchen Vorstellungen bezüglich der Störungen der Rotation in Übereinstimmung bringen. Vergleichen wir etwa die Gitter des NH_4NO_3 und des $RbNO_3$, so wird die Anhäufung positiver Ladung in den peripheren Teilen des Ammoniumions eine Kraftwirkung ergeben, die die Entfernung der Sauerstoffatome von den NH_4^+-Ionen erschwert. Die Störung der Rotation der Nitratgruppen wird aber im Ammoniumnitrat durch die Rotation der Ammoniumionen noch erhöht. Unzweifelhaft muß auch die Rückwirkung der Schwingung der Kationen auf die Rotationsbewegungen der Anionen berücksichtigt werden, da, wie in unserem letzten Aufsatz betont, eine Koppelung dieser beiden Bewegungen vorhanden ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß eine kleine Masse des Kations die Ausbildung eines größeren Atomabstandes begünstigt. Es ist also verständlich, daß NH_4NO_3 eine größere Gitterkonstante aufweist als $RbNO_3$. Vergleichen wir die Alkalinitrate untereinander, so ist zu erwarten, daß eine Zunahme der Polarisierbarkeit des Kations die Störung der Rotation des Anions begünstigen wird, so daß es verständlich erscheint, daß zwar das kubische Rubidiumnitrat bei Erhöhung der Temperatur in die trigonale Modifikation mit gerichteter Rotation der Nitratgruppen übergeht, das $CsNO_3$ jedoch nicht. Schon das Hinzufügen ganz kleiner Mengen Ammoniumnitrat vermag diesen Übergang des $RbNO_3$ zu unterdrücken[1], und dieses Nitrat bleibt das letzte der Alkalinitrate, welches die trigonale Hochtemperaturform aufweist. Die Stellung des $TlNO_3$ ist schwieriger anzugeben, aber es erscheint wahrscheinlich, daß die große Masse der Tl-Ionen im Sinne der oben kurz wiedergegebenen Überlegungen für den kleinen Ionenabstand mit verantwortlich ist.

Die interessante Frage nach dem Mechanismus des Überganges von der kubischen zur trigonalen Modifikation, soll in der folgenden Arbeit über Nitrate näher besprochen werden.

[1]) v. Groth, P., Chem. Kristallogr. II, 69.

Oslo, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.
November 1936.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung LXII. Heterocyclische Sechser-Ringe.

Von

L. Kahovec und **K. W. F. Kohlrausch.**

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 36.)

Es werden die Raman-Spektren mitgeteilt von Pentamethylenoxyd, α-Trioxymethylen, Paraldehyd und Piperazin. In der Diskussion werden die Spektren der alicyclischen Sechser-Ringe besprochen; insbesondere wird der spektrale Übergang Cyclohexan (D_{3d}) → Pentamethylenoxyd (C_s) → Dioxan (C_{2h}) → α-Trioxymethylen (C_{3v}) analysiert und versucht, den aktiven Ringschwingungen die zugehörigen Frequenzen zuzuordnen.

Kürzlich hat Médard die Raman-Spektren einer Anzahl heterocyclischer Sechser-Ringe mitgeteilt, unter denen Morpholin, Thioxan, Dithian wegen ihres einfachen Aufbaues von besonderem Interesse sind. Als Ergänzung zu diesen und den schon bekannten Messungen an Dioxan und Piperidin teilen wir im folgenden die Beobachtungsergebnisse für die noch nicht bearbeiteten Substanzen Pentamethylenoxyd, Piperazin und α-Trioxymethylen, sowie Wiederholungsmessungen an Paraldehyd, der als 1,3,5-Trimethyl-trioxymethylen in diese Reihe gehört, mit; die Zahlenangaben sind im Anhang zusammengestellt. Vor Eingang in die Diskussion des experimentellen Befundes möchten wir aber speziell für Dioxan, Piperidin und Paraldehyd die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Spektren einander gegenüberstellen und durch ihren Vergleich die Sicherheit, durch Mittelbildung die Genauigkeit der zu diskutierenden Schwingungsspektren erhöhen.

Seit unserer Bearbeitung (Mitteilung 54)[1]) des Dioxans wurden Spektren von Simon-Fehér[2]) und Médard[3]) veröffentlicht, so daß einschließlich der älteren Messungen von Villars[4]) und Wolken-

[1]) Kohlrausch, K. W. F. und Stockmair, W., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 382. Im Text zitiert als Mitteilung 54. [2]) Simon, A. und Fehér, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 214. [3]) Médard, L., J. Chim. physique **33** (1936) 626. [4]) Villars, D. S., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4612.

stein-Syrkin[1]), die allerdings beide unvollständig sind, sowie von Venkateswaran[2]) sechs Beobachtungen vorliegen, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt und gemittelt sind. Die eckig geklammerten Mittelwerte halten wir für zum mindesten recht unsicher.

Vergleichstabelle 1. Dioxan.

Nr.	Vill.	Wolk.	Venk.	Kohlr.	Simon	Méd.	Mittel
1			181 (0?)			175 (s)	[178 (0)]
2			243 (1)				[243 (1)]
3			425 (0)				[425 (0)]
4	434 (00)	427 (3)	433 (2)	430 (3)	433 (m)	435 (mst)	432 (3)
5		487 (3)	482 (4)	487 (4)	484 (m)	486 (sst)	485 (4)
6	837 (4)	836 (10)	837 (8)	833 (9)	833 (st)	834 (st)	835 (10)
7			849 (1)	852 (0?)	853 (s)	854 (s)	852 (0)
8		940 (2)	946 (0)				[943 (0)]
9		1017 (5)	1012 (6)	1014 (6)	1012 (st)	1015 (st)	1014 (6)
10	1117 (1)	1115 (5)	1109 (3)	1107 (3)	1108 (m)	1109 (m)	1111 (3)
11			1124 (3)	1123 (3)	1126 (m)	1128 (m)	1125 (3)
12			1209 (1)				[1209 (1)]
13	1214 (1)	1213 (3)	1221 (5)	1215 (4)	1213 (st)	1216 (mst)	1215 (4)
14		1306 (8)	1306 (8)	1303 (7)	1300 (st)	1305 (st)	1304 (7)
15			1328 (2)	1333 (0)		1331 (s)	1331 (0)
16	1442 (2)	1450 (6)	1444 (8)	1442 (6)	1440 (st)	1445 (st)	1443 (6)
17			1451 (1)	1460 (2)	1458 (m)	1460 (s)	1457 (2)
18			2660 (1)	2663 (0)	2666 (s)	2663 (s)	2663 (0)
19	2720 (00)		2718 (1)	2720 (3)	2720 (s)	2718 (m)	2719 (2)
20			2784 (3)			2778 (s)	[2781 (0)]
21	2864 (3)	2862 (10)	2863 (8)	2854 (8 b)	2853 (st)	2855 (st)	2858 (8 b)
22			2888 (2)	2895 (4)	2890 (s)	2888 (m)	2890 (3)
23						2904 (m)	[2904 (3)]
24	2967 (3)	2971 (10)	2968 (10 b)	2963 (9 b)	2968 (st)	2964 (sst)	2967 (9 b)
25			3074 (1)	3040 (0)			3074 (1)

Linie Nr. 1 wird von Venkateswaran nur von e erregt gefunden und als fraglich bezeichnet. Nr. 2 wird durch die Zuordnung 24462 (1) $= k - 243$ erhalten; da dieses $\Delta\nu$ sonst nicht auftritt, wird die Zuordnung $p = 2891$ wohl vorzuziehen sein. Nr. 3 wird erhalten aus 24285 (0) $= k - 421$ und 22512 (0) $= e - 426$; da letztere Linie ebensogut als $f - 483$ gedeutet werden kann, wird es vorsichtiger sein, erstere durch $p = 3068$ zu erklären; mindestens ist diese Erklärung möglich, wodurch die Realität von $\Delta\nu = 425$ unsicher wird. Die Sicherheit der Linie Nr. 8 hängt an der nur von Venkateswaran gefundenen Frequenz 23759 (0) $= k - 946$; denn daß die korrespondierende Linie 21988 sowohl bei Erregung ohne Filter als bei Erregung mit Filter gefunden wurde, besagt deshalb nicht, daß sie als von k und e erregt anzusehen ist, weil die Filterung bei Venkateswaran nicht hinreichend stark war; alle von k erregten kräftigen Linien (vgl. die Nr. 6, 14, 16, 18, 23, 24, 42 in Venkateswarans Spektrum) treten auch trotz Filterung auf. Linie 1209 wird abgeleitet aus: 23495 (0) $= k - 1210$; 24147 (0) $= e + 1209$ (!);

[1]) Wolkenstein, M. und Syrkin, J. K., J. chem. Physics **3** (1935) 594.
[2]) Venkateswaran, C. S., Proc. Indian Acad. **2** (1935) 260.

21729 (0) (m. F. fehlend!) = $e-1209$. Die zweite dieser Streufrequenzen fällt mit der *Hg*-Linie 24143 fast zusammen; abgesehen davon wird eine so schwache RAMAN-Linie nicht blauverschoben auftreten. Die erste Linie kann durch $i-1021$, die dritte durch $g-1310$ erklärt werden; diese Zuordnung ist gewiß nicht frei von Einwänden. Doch handelt es sich um Streufrequenzen, die von anderen Beobachtern nicht gefunden wurden, trotz anscheinend gleich starker Exposition. Auch die Linie Nr. 20 halten wir für zu wenig gesichert; 24609 (1) = $q-2779$ wurde nur von VENKATESWARAN gefunden; 24580 (0) = $p-2773$ läßt sich zwanglos durch $o-2713$ deuten; 21922 = $k-2783$ fällt mit $e-1006$ zusammen und wir haben keinen Intensitätsunterschied bei Erregung mit und ohne Filter gefunden; 20153 (3) = $e-2785$ ist eine *Hg*-Linie. Dagegen stimmen wir der Angabe, daß eine RAMAN-Linie 3074 (Druckfehler bei VENKATESWARAN; er gibt in Tabelle 3 3064 an) existiert, zu, und ziehen unsere Angabe betreffend $\Delta\nu = 3040$ zurück. Auch wir hatten die Linie 24314 (1) = $q-3075$ gefunden, jedoch nicht verwendet, weil wir 19864 (1) = $e-3074$ nicht beobachtet hatten, und weil 21632 = $k-3074$ mit der starken Linie $e-1306$ zusammenfällt, die Zuordnung also unsicher gewesen wäre. Unsere Linie von 21662 (0) = $k-3043$ wollen wir lieber als $i-2854$ deuten und die Streufrequenz 24355 (00) = $q-3033$ unverwendet lassen.

Die für Piperidin von BONINO-BRÜLL[1]), SIRKAR[2]), KOHLRAUSCH-STOCKMAIR (Mitteilung 54), MITRA[3]) angegebenen Frequenzen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

BONINO-BRÜLL haben nur im ungefilterten Licht gearbeitet, daher ist einiges an der Zuordnung richtigzustellen; so wurde z. B. die von ihnen angegebene RAMAN-Frequenz 1075, deren zugehörige Streulinie anders zu deuten ist, in obige Tabelle nicht aufgenommen. SIRKAR gibt die Linien 1006 (1) und 3307 (0b) an, die ebenfalls nicht aufgenommen wurden, weil die betreffende Zuordnung nicht eindeutig ist. Weggelassen wurden ferner die von KOHLRAUSCH-STOCKMAIR angegebenen Linien 299 (0) und 1114 (0), da beide zu wenig gesichert erscheinen. Bezüglich der Sicherheit der nur von MITRA angegebenen Frequenzen Nr. 3, 6, 13, 22, 30 in obiger Tabelle kann man sich kein Urteil bilden, da das Streuspektrum selbst nicht mitgeteilt wurde. Für ganz unsicher halten wir die Linie Nr. 1; diese Frequenz tritt so häufig als *Hge*-Trabant auf, daß sie als RAMAN-Linie der betreffenden Substanz nur dann angesehen werden darf, wenn sie intensiv genug ist, um auch blauverschoben und von *Hgc* erregt vorzukommen.

Weniger befriedigend ist die Übereinstimmung der Angaben für Paraldehyd (Tabelle 3). Allerdings stammen die Messungen von PETRIKALN-HOCHBERG[4]) und VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM[5]) aus einer Zeit, wo man noch unzureichend und nur im ungefilterten Licht exponierte; dies erklärt, daß unser Spektrum viel linienreicher ist und

[1]) BONINO, G. B. und BRÜLL, L., Gazz. chim. Ital. **59** (1929) 675. [2]) SIRKAR, S. C., Indian J. Physics **7** (1932) 61. [3]) MITRA, S. M., Z. Physik **102** (1936) 697. [4]) PETRIKALN, A. und HOCHBERG, I., Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 299. [5]) VENKATESWARAN, S. und BHAGAVANTAM, S., Proc. Roy. Soc. London **128** (1930) 252.

Vergleichstabelle 2. Piperidin.

Nr.	Bonino	Sirkar	Kohlr.	Mitra	Mittel
1		140 (0)		145 (0)	[142 (0)]
2		243 (0)	258 (0)	243 (1)	248 (0)
3				385 (0)	385 (0)?
4		400 (1)	398 (1)	405 (2)	401 (1)
5		443 (2)	439 (2 b)	440 (1)	441 (2 b)
6				459 (1/2)	459 (1/2)?
7		755 (0 b)	751 (1)	755 (1)	754 (1)
8	793 (1)		791 (1/2)	790 (0)	791 (1/2)
9	811 (2)	817 (5)	814 (10)	820 (8)	815 (10)
10		857 (0)	859 (1)	858 (1)	858 (1)
11			898 (0)	899 (0)	898 (0)
12	946 (1)	949 (0)		946 (1/2)	947 (0)
13				1021 (1)	1021 (1)?
14 }	1041 (3)	{ 1035 (2)	1034 (4)	1035 (2)	1035 (4)
15 }		{ 1046 (2)	1049 (5)	1055 (3)	1050 (5)
16		1146 (2)	1143 (3 b)	1150 (2)	1146 (3 b)
17	1172 (2)		1167 (1)	1160 (1)	1166 (1)
18	1265 (2)	1265 (2)	1260 (4)	1265 (2)	1264 (4)
19		1287 (2)	1281 (4)	1282 (2)	1283 (4)
20		1342 (0)	1338 (1)	1342 (1)	1341 (1)
21	1429 (2)	1442 (3 b)	1438 (6 b)	1444 (5)	1440 (6 b)
22				1451 (0)	1451 (0)?
23		2655 (1 b)	2664 (1 b)	2665 (1)	2661 (1 b)
24		2730 (2)	2730 (5)	2730 (3)	2730 (5)
25		2803 (2)	2803 (6 b)	2803 (3)	2803 (6 b)
26	2843 (2)	2852 (4)	2849 (7)	2855 (8)	2850 (7)
27		2892 (2)	2888 (4)	2891 (2)	2890 (4)
28	2936 (5)	2931 (8 b)	2936 (10 b)	2936 (12 b)	2935 (10 b)
29			3030 (4 b)	3037 (2)	3034 (4 b)
30				3053 (0)	3053 (0)?
31			3110 (4 b)	3108 (2)	3109 (4 b)
32	3325 (3)	3339 (1 b)	3339 (4)	3339 (5)	3339 (4)

Vergleichstabelle 3. Paraldehyd.

P.H.	V.B.	Ka.Ko.	P.H.	V.B.	Ka.Ko.
		151 (4?)	1015	1025 (0)	
		178 (3)		1105 (0)	1102 (4)
276		273 (4)		1178 (0)	1173 (3)
474	472 (2)	473 (7)			1192 (4)
526	525 (4)	525 (10)		1350 (1)	1345 (4)
		537 (2)			1370 (3)
	735 (0)		1455	1455 (1)	1452 (7)
	776 (0)				2668 (2)
838	840 (1)	838 (4)			2783 (3)
		853 (2)	2863	2850 (0)	2848 (6 b)
	900 (0)		2943	2945 (5)	2944 (7)
	962 (0)	953 (3)	3001	3000 (2 b)	2999 (10)

daß wir die Linien 900 und 1015 bzw. 1025 nicht angeben, da sie, wie der Filterversuch zeigt, von k erregt sind und den Streufrequenzen $k-2668$ und $k-2785$ entsprechen. Dies erklärt aber nicht, warum

in unserem viel stärker exponierten Spektrum die zu den Frequenzen 735 (0) und 776 (0) gehörigen Streulinien nicht auftraten; wir halten dieselben auch nicht für reell.

Diskussion der Ergebnisse.

In Fig. 1 sind die Raman-Spektren der zu vergleichenden Sechser-Ringe graphisch zusammengestellt. Die Reihenfolge ist so gewählt, daß von den ersten sechs Spektren die ungeraden Nummern zu Molekülen mit hoher Symmetrie und Linienverbot (Nr. 1 und 5: C_{2h},

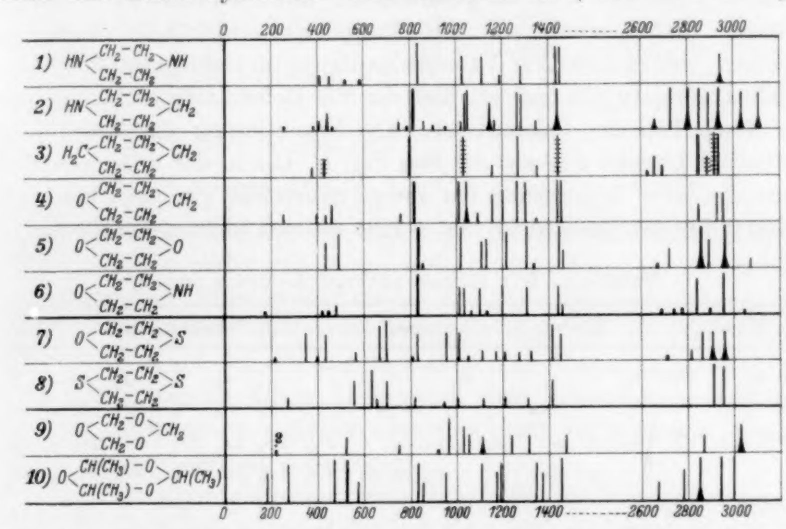


Fig. 1. Raman-Spektren von 1. Piperazin, 2. Piperidin, 3. Cyclohexan, 4. Pentamethylenoxyd, 5. Dioxan, 6. Morpholin, 7. Thioxan, 8. Dithian, 9. α-Trioxymethylen, 10. Paraldehyd. (Nr. 6, 7, 8 nach Médard, loc. cit.)

Nr. 3: $S_{6u} \equiv D_{3d}$), die geraden Nummern zu Molekülen mit niederer Symmetrie (C_s) ohne Linienverbot gehören; dabei handelt es sich durchwegs um Moleküle, bei denen die Gewichte der den Ring bildenden Gruppen (CH_2, NH, O) zwischen 14 und 16 liegen, sich also um nicht mehr als 15% unterscheiden. In Nr. 7 und 8 treten starke Gewichtsunterschiede auf; Modell 8 hat Linienverbot, Modell 7 nicht. In Nr. 9 und vielleicht auch in Nr. 10 ist die Symmetrie C_{3v}.

Aus dem Umstand, daß die intensive Linie um 800 cm^{-1}, die der Pulsationsschwingung des Ringes zuzuordnen ist, in Nr. 2, 3, 5 nahe dieselbe Lage hat, haben wir in Mitteilung 54 auf große Ähnlichkeit in den dynamischen Verhältnissen geschlossen; dieser Schluß

kann auf die Moleküle Nr. 1, 4, 6 übertragen werden, so daß in allen sechs Molekülen nicht nur die Pulsation, sondern auch die anderen Schwingungsformen des Ringes (das ist also der ali- bzw. heterocyclischen Kette) mit angenähert gleicher Frequenzhöhe zu erwarten sind. Was die Erwartung bezüglich der Zahl der Linien und ihrer ungefähren Verteilung anbelangt, so sind in Tabelle 4 jene Frequenzen zusammengestellt, die zufolge den der Molekülsymmetrie entsprechenden Auswahlregeln zu RAMAN-aktiven Schwingungsformen[1]) gehören und zu polarisierten bzw. depolarisierten Linien führen. Dabei wurde die *NH*-Gruppe als einheitliche Masse angesehen, weil sich die *NH*-Valenzschwingung im Gebiete um 3300 cm^{-1} leicht absondern läßt und weil über die *NH*-Deformationsschwingungen zu wenig Sicheres bekannt ist. Die Numerierung der Moleküle in Tabelle 4 bezieht sich auf die von Fig. 1. Die in der untersten Zeile durchgeführte Abgrenzung der Frequenzbereiche gilt natürlich nicht scharf; für die Moleküle 7 und 8 läßt sie sich nicht durchführen.

Tabelle 4. Die RAMAN-aktiven Schwingungen.

Molekül		Ketten-Schwingungen		CH-Schwingungen		Polar.
Nr. 3;	D_{3d}	γ_1	ω_4	δ_1 δ_2	ν_1 ν_2	p
		$\omega_{1.2}$	$\omega_{7.8}$	γ_1 γ_2 δ_1 δ_2	ν_1 ν_2	dp
Nr. 2, 4, 6;	C_s	γ_1 γ_2 ω_1	ω_3 ω_4 ω_6 ω_7	$3\gamma_1$ $2\gamma_2$ $3\delta_1$ $2\delta_2$	$3\nu_1$ $2\nu_2$	p
		γ_3 ω_2	ω_5 ω_8 ω_9	$2\gamma_1$ $3\gamma_2$ $2\delta_1$ $3\delta_2$	$2\nu_1$ $3\nu_2$	dp
Nr. 1, 5;	C_{2h}	γ_1 ω_1	ω_4 ω_7	γ_1 γ_2 δ_1 δ_2	ν_1 ν_2	p
		ω_2	ω_8	γ_1 γ_2 δ_1 δ_2	ν_1 ν_2	dp
Nr. 9;	C_{3v}	γ_1	ω_3 ω_4	δ_1 δ_2	ν_1 ν_2	p
		$\gamma_{2.3}$ $\omega_{1.2}$	$\omega_{7.8}$	γ_1 γ_2 δ_1 δ_2	ν_1 ν_2	dp
Frequenz:		0 bis 600	600 bis	1500	~ 2900	

Zum ersten Vergleich zwischen Erwartung und Experiment soll das Frequenzgebiet zwischen 600 und 1500 herangezogen werden. Das Gebiet der *CH*-Valenzfrequenzen schalten wir deshalb aus, weil die Vollständigkeit des experimentellen Befundes weitgehend davon abhängt, ob sowohl mit als ohne Filter beobachtet werden konnte; letzteres war bei unseren Messungen an den Molekülen Nr. 1 und 4 und vermutlich auch bei den MÉDARDschen Messungen an Nr. 6, 7, 8

[1]) Betreffs dieser Schwingungsformen vgl. man die schematisierenden Angaben unserer Mitteilung 54; zu Valenzschwingungen der Kette gehören ω_4 bis ω_9, zu solchen der *CH*-Bindungen ν_1 und ν_2.

nicht möglich. Das Gebiet unter 600 cm^{-1} schalten wir deshalb aus, weil die γ-Deformationsfrequenzen des Ringes möglicherweise für die Beobachtbarkeit zu tief liegen. Zählt man die im Frequenzgebiet $600 \rightarrow 1500$ erlaubten Linien in Tabelle 4 und die im gleichen Gebiet beobachteten Linien in Fig. 1 ab und unterscheidet einerseits polarisierte und depolarisierte, andererseits (ziemlich willkürlich!) mittlere bzw. starke und schwache Linien, so ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

	Erwartung	Beobachtung
D_{3d}:	3 pol. + 5 depol. = 8	3 pol. + 3 depol. = 6 in Nr. 3
C_s:	14 pol. + 13 depol. = 27	7 st. + 8 s. = 15 in Nr. 2
		9 st. + 3 s. = 12 in Nr. 4
		7 st. + 3 s. = 10 in Nr. 6
C_{2h}:	6 pol. + 5 depol. = 11	6 st. + 1 s. = 7 in Nr. 1
		8 st. + 2 s. = 10 in Nr. 5
C_{3v}:	4 pol. + 5 depol. = 9	7 st. + 2 s. = 9 in Nr. 9.

Man sieht, daß bei den niedersymmetrischen Molekülen die Erwartung auch nicht annähernd erfüllt wird: Zwar ist die Zahl der beobachteten Linien größer als bei den Molekülen mit höherer Symmetrie, bleibt aber im Durchschnitt um mehr als die Hälfte zurück hinter der Zahl der für die Symmetrie C_s Raman-aktiven Linien. Auf die Ursachen dieser Diskrepanz sind wir schon mehrfach zu sprechen gekommen, möchten aber versuchen, sie in diesem speziellen Fall etwas präziser zu formulieren.

Erstens könnte die oben gefolgerte große Ähnlichkeit der dynamischen Verhältnisse in den Molekülen Nr. 1 bis 6 es bewirken, daß beim Übergang von höherer zu niederer Symmetrie die erwartete Aufspaltung entarteter Schwingungen nicht eintritt, die „notwendige“ Entartung vielmehr zu einer „zufälligen“ wird. Auch am mechanischen Modell hat Trenkler[1]) gezeigt, wie wenig empfindlich die Frequenzen eines ebenen Sechser-Ringes gegen Vergrößerung (Zusatzbelastung) einer Ringmasse sind und daß speziell zur merkbaren Aufspaltung entarteter Schwingungen die Massenunterschiede im allgemeinen 10% übersteigen müssen. Einerseits könnten also die entarteten Ringschwingungen des Cyclohexans beim Übergang sowohl zum Pentamethylenoxyd als zum Dioxan entartet bleiben, also, soweit sie Raman-aktiv werden, zu nur einer Linie, statt zu zwei, führen. Andererseits werden vielleicht entartete *CH*-Frequenzen bei diesem Übergang nicht aufspalten; die dadurch bewirkte Ver-

[1]) Trenkler, F., Physik. Z. **37** (1936) 338 (Tabelle II).

ringerung der Zahl der beobachtbaren Linien ist um so größer, je geringer die Zahl der verbotenen CH-Frequenzen ist, kann also für C_s beträchtlich werden.

Zweitens könnte der Umstand mitspielen, daß der Ersatz einer CH_2-Gruppe durch die fast gleich schweren, fast gleich stark gebundenen und bezüglich der Struktur der Elektronenhüllen fast gleichen Gruppen NH bzw. O eine nur geringfügige Störung der Symmetrie insofern bedeutet, als die Verzerrung des Polarisierbarkeitstensors durch die Normalschwingungen nahe die gleiche ist, wie im ungestörten System; dann bleiben die für letzteres gültigen Auswahlregeln auch für das gestörte System mehr oder weniger erhalten. Mit solchen „Pseudosymmetrien"[1]) hatten wir erst kürzlich[2]) bei der Besprechung des Spektrums der Stickstoffwasserstoffsäure $HN:N:N$ zu tun.

Diese Verhältnisse tragen in die Deutung der Spektren eine beträchtliche Unsicherheit hinein. Trotzdem wollen wir den Versuch wagen; wir glauben wenigstens einige Aussagen mit hinreichender Sicherheit machen zu können. — In Fig. 2 sind in der oberen Hälfte „schematisierte Erwartungsspektren" für Schwingungen der Sechser-Ringe hierhergehöriger Symmetrie gezeichnet; über die Frequenzhöhe können sie nur einen ungefähren Überblick geben, da sie in folgender Weise ermittelt wurden: Von der als Pulsationsfrequenz angesehenen Linie $\Delta\nu = 800$ in Cyclohexan ausgehend, wurden unter der Voraussetzung „Deformationskonstante d gleich $^1/_{10}$ der Federkonstanten f" die übrigen Frequenzen für den e b e n e n Sechser-Ring nach den Mannebackschen Formeln gerechnet (vgl. Mitteilung 54). Für die anderen Moleküle wurde angenommen, daß die Frequenzhöhen wegen der Ähnlichkeit der dynamischen Verhältnisse dieselben bleiben und sich nur die geänderte Symmetrie durch Aufspaltung entarteter und Aktivwerden verbotener Schwingungen bemerkbar macht; Raman-inaktive Linien sind durch Längsstrichelung, depolarisierte durch Querstrichelung angedeutet. Für die zur Molekülebene senkrechten γ-Schwingungen des Ringes ist die Frequenzhöhe von γ_2, γ_3 ganz willkürlich eingesetzt, von γ_1 einer Linie des Cyclohexanspektrums angepaßt. Die untere Figurenhälfte enthält die zu analysierenden Molekülspektren; die Numerierung entspricht der in Fig. 1.

D i e P u l s a t i o n s f r e q u e n z ω_4. Die Zuordnung der Frequenz 801 in Cyclohexan zu ω_4 dürfte zweifelsfrei sein; sie hat einerseits dieselbe

---

[1]) Vgl. Placzek, G., Handb. d. Radiologie, Bd. VI/2, S. 314. [2]) Engler, W. und Kohlrausch, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 214.

niedere Depolarisation ($\varrho = 0{\cdot}06$), wie die zur analogen Schwingung gehörige Linie 992 in Benzol und läßt sich andererseits aus dieser mit dem richtigen Frequenzwert errechnen, wenn man die anderthalbfache „aromatische" $C \cdot C$-Bindung durch die einfache aliphatische ersetzt: $\omega_4 = 992\sqrt{2/3} = 810$.

Es wird dann auch die entsprechende Zuordnung in heterocyclischen Ringen kaum auf Widerspruch stoßen, insbesondere wenn die Zunahme der Frequenz bei zunehmendem Ersatz von CH_2 durch O (bzw. NH) einigermaßen erklärt werden kann.

Fig. 2. Zuordnungsversuch.

Zu diesem Zwecke wurde die Frequenzberechnung für Dioxan und Trioxymethylen etwas genauer durch Berücksichtigung der Änderungen in den Massen und Federkräften durchgeführt. TRENKLER (loc. cit.) hat die Formeln angegeben, die für Valenzkraftsysteme vom Typus des 1,4- bzw. 1,3,5-substituierten Benzols die ebenen Schwingungen zu berechnen erlauben[1]). Durch passende Vereinfachung

[1]) Die 2. und 3. Gleichung des Systems Nr. 2 auf S. 343 von TRENKLERS Arbeit sind durch Schreibfehler entstellt: In der 2. Gleichung soll im letzten, in der 3. Gleichung soll im zweiten Summanden statt $3(F+D)/M$ stehen:

$$3(F+3D)/M.$$

(Substituentenbindung $f=0$), Einführung der Massen $M=14$ (CH_2) und $M'=16$ (O) und durch gleichmäßige Verteilung der speziell in Dioxan an den Atomen 1 und 4 eingetretenen Erhöhung der Bindekraft auf alle Bindungen, lassen sich die Formeln als Näherungen für den vorliegenden Zweck verwenden. Aus dem Vergleich der Spektren von Methylalkohol und Äthan folgt $F(C\cdot O)=1{\cdot}16\,F(C\cdot C)$, aus dem Vergleich[1]) von Dimethyläther mit Propan folgt $F(C\cdot O)=1{\cdot}18\,F(C\cdot C)$. Der gleiche Federkraftunterschied wurde auch hier vorausgesetzt und die mittlere Federkraft F in Dioxan aus $6\,F=2\,F(C\cdot C)+4\,F(C\cdot O)$ ermittelt. Ferner wurde überschlagsweise $D=0{\cdot}1\,F$ gesetzt.

Für ω_4 ergibt sich nun:

	Cyclohexan (wie oben)	Dioxan	Trioxymethylen
berechnet	$\omega_4=801$	$\omega_4=844$	$\omega_4=924$
beobachtet	$\omega_4=801$	$\omega_4=835$	$\omega_4=965$

Die Frequenzsteigerung ist also im wesentlichen dadurch bedingt, daß bei zunehmender Zahl der O-Atome die Erhöhung der Massen überkompensiert wird durch die Erhöhung der „mittleren" Federkraft, wobei für die Federverstärkung Annahmen hinreichen, die innerhalb des bisherigen Erfahrungsbereiches liegen.

Die Frequenz $\omega_{7,8}$ gehört zu einer Schwingungsform, die in Benzol zu Frequenzen um 1600 führt. Denkt man sich im Benzol einfache Bindungen eingeführt, so müßte die Frequenz nach ungefähr $\omega_{7,8}=1600\sqrt{2/3}=1310$ rücken; die direkte Rechnung für Cyclohexan hatte (Fig. 2) 1340 ergeben. Es handelt sich also um eine verhältnismäßig hohe Ringfrequenz. Die zugehörige Linie soll depolarisiert sein, so daß im Cyclohexanspektrum nur $\Delta\nu=1028$, 1266, 1442 für sie in Frage kommen. Da bei Ringverengerung die Ringfrequenzen starke Verschiebungen erleiden, so spricht der Umstand, daß wir in allen bisher untersuchten Derivaten sowohl des Cyclohexans als des Cyclopentans und Cyclobutans lagenkonstante Linien bei 1030 und 1440 gefunden haben, mit Entschiedenheit gegen die Möglichkeit, sie als Ringfrequenzen zu deuten; man muß sie Deformationsschwingungen der CH_2-Gruppen zuordnen. So bleibt für $\omega_{7,8}$ in Cyclohexan nur 1266 über, ein Frequenzwert, der auch einigermaßen zur Erwartung paßt.

[1]) Kohlrausch, K. W. F., Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. (IIb) **145** (1936) 569 oder Mh. Chem. **68** (1936) 349.

Nach den Angaben der oberen Hälfte von Fig. 2 sollte $\omega_{7,8}$ in Molekülen der Symmetrie C_s und C_{2h} aufspalten in eine depolarisierte Linie ω_8 und eine etwas höhere polarisierte Linie ω_7; wegen der Ähnlichkeit der dynamischen Verhältnisse sollten diese Linien im gleichen Frequenzbereich wie $\omega_{7,8}$ in Cyclohexan liegen. Die etwas genauer, so wie weiter oben für ω_4, durchgeführte Rechnung besagt dasselbe und liefert die folgenden Erwartungswerte:

	Cyclohexan	Dioxan	Trioxymethylen
berechnet	$\omega_{7,8} = 1340$	$\omega_8 = 1370$, $\omega_7 = 1405$	$\omega_{7,8} \sim 1400$

Daraus folgt, daß ω_7 und ω_8 in Dioxan, $\omega_{7,8}$ in Trioxymethylen etwas höhere Werte als $\omega_{7,8} = 1266$ in Cyclohexan haben müssen, so daß es sich nur um die Linien $\Delta\nu = 1304$ in Nr. 5 und $\Delta\nu = 1308$ in Nr. 9 handeln kann[1]); offen bleibt dabei, ob 1304 in Dioxan als ω_7 oder als nicht aufgespaltenes $\omega_{7,8}$ anzusehen ist. In Nr. 2 und Nr. 4 scheint die erwartete Aufspaltung einzutreten, in Nr. 1 und 5 tritt sie entweder nicht ein, oder wurde nicht gefunden.

Im Symmetrietypus D_{3d} und C_{2h} (Piperazin, Dioxan) ist dadurch über alle erlaubten Valenzschwingungen des Ringes verfügt. Alle übrigen Linien dieser Spektren im Frequenzbereich über 700 müssen als CH-Frequenzen gedeutet werden.

Die Valenzfrequenzen $\omega_{5,6}$ sind in D_{3d} und C_{2h} verboten, in C_s und C_{3v} erlaubt, in letzterem Falle entartet. Die hierfür in Piperidin, Pentamethylenoxyd, Trioxymethylen getroffene Zuordnung zu den Linien $\Delta\nu \sim 1100$ müssen wir als ungesichert bezeichnen, da sie nur durch das Zutreffen der erwarteten Frequenzhöhe und durch das

[1]) VENKATESWARAN (loc. cit.) meint, daß die starke Dioxanlinie 1306, die in Cyclohexan fehlt, der Schwingung der Gruppe $H_2C \cdot O \cdot CH_2$ zuzuordnen sei. Dies ist ebenso unrichtig, wie wenn man die starke Dioxanlinie 835, die ebenfalls in Cyclohexan fehlt, aus diesem Grunde für die Gruppe $H_2C \cdot O \cdot CH_2$ als charakteristisch ansehen würde. In Cyclohexan sowohl als in Dioxan gehören die Linien 801 und 1266 sowie 835 und 1308 zu Schwingungen des ganzen Ringes und lassen sich nicht irgendeinem Teil des Ringes zuordnen. Dasselbe ist einzuwenden, wenn SIMON-FEHÉR (Z. Elektrochem. **42** (1936) 688) das Doublett 1111 und 1125 als charakteristisch für die CO-Bindung in Dioxan ansehen; selbst wenn unsere Zuordnung unrichtig wäre, oder wenn etwa wegen Durchbrechung der Auswahlregel dieses Dublett zu den verbotenen Ringschwingungen ω_5, ω_6 gehören sollte, könnte man sie nicht einer bestimmten Ringbindung zuschreiben. Wir glauben, daß dies selbst im Dithian nicht möglich ist, auch wenn hier die Massenunterschiede viel größer sind und das Spektrum eine Linie bei 700 aufweist, die mit der Frequenz der symmetrischen Schwingung in Dimethylsulfid zusammenfällt.

Fehlen entsprechender Linien in D_{3d} und C_{2h} gestützt ist. Das gleiche gilt für die hohe Deformationsfrequenz ω_3 des Ringes und ihre Zuordnung zu den Linien $\Delta\nu \sim 750$ in C_s und C_{3v}; intensiv ist diese Linie, obwohl sie polarisiert sein sollte, wohl kaum zu erwarten, da sie in den so ähnlichen Molekülen der Symmetrie D_{3d} und C_{2h} verboten ist.

Die tiefe Deformationsfrequenz $\omega_{1,2}$ läßt sich in Cyclohexan nicht anders zuordnen als zur Linie $\Delta\nu = 425$, da diese die einzige depolarisierte im zuständigen Frequenzbereich ist. Die Rechnung ergibt:

In Cyclohexan	in Dioxan	Trioxymethylen
$\omega_{1,2} = 520$	$\omega_1 = 529$, $\omega_2 = 545$	$\omega_{1,2} \sim 545$

Das heißt, es ist eine geringe Aufspaltung in Dioxan und eine leichte Erhöhung beim allmählichen Übergang zum Trioxymethylen zu erwarten. Das ist qualitativ das Bild, das die in Fig. 2 getroffene Zuordnung liefert; in C_s scheint die Aufspaltung einzutreten, in C_{2h} nicht. Die Frequenzerhöhung bei diesem Übergang ist allerdings merklich stärker als errechnet; jedoch sind die der Rechnung zugrunde liegenden Annahmen über die Deformationskonstante D besonders stark schematisiert. Wir halten die Zuordnung für ziemlich gesichert, ebenso die von γ_1.

Anhang.

1. Pentamethylenoxyd $(CH_2)_5O$. Das Präparat wurde uns von Herrn Prof. Dr. A. Franke zur Verfügung gestellt; wir danken auch an dieser Stelle herzlich für sein Entgegenkommen. Die Aufnahmen konnten wegen Fluorescenz der Substanz nur im gefilterten Licht gewonnen werden. Nach zweimaliger Destillation in der Kolonne ergab sich bei der Aufnahme auf Pl. Nr. 1933 ein Spektrum, das sehr starken *Ugd* und eine ganz schwache Linie im Gebiet der Doppelbindung ($C:C$-Frequenz) zeigte. Hierauf wurde wieder viermal in der Kolonne destilliert; Aufnahme Nr. 1938 zeigte wieder starken *Ugd*, aber keine $C:C$-Linie mehr. Der *Ugd* konnte auch durch neuerliche viermalige Kolonnendestillation nicht verringert werden, wie die Aufnahme auf Pl. 1949 ergab. Bisherige Beobachtung: keine. Sdp. 85·7° bis 87·2° (Lit. 81° bis 82°). $n = 22$.

$\Delta\nu = 252$ (1) (*e*); 396 (1) (*e*); 430 (1) (*e, c*); 454 (2) (*e, c*); 756 (1) (*e*); 813 (10) (*g, f, e, c*); 1007 (5) (*e*); 1041 (6 b) (*e*); 1090 (1) (*e*); 1153 (3) (*e*); 1199 (3) (*e*); 1263 (5) (*e*); 1296 (5) (*e*); 1345 (0) (*e*?); 1436 (6) (*e*); 1455 (6) (*e*); 2847 (2) (*e*); 2928 (3) (*e*); 2955 (3) (*e*).

2. α-Trioxymethylen $(H_2CO)_3$. Darstellung durch W. Stockmair: Aus Formalinlösung wurde durch konzentrierte H_2SO_4 Polyoxymethylen abgeschieden. Dieses wurde nach dem Waschen und Trocknen auf 150° bis 160° erhitzt, und die Dämpfe durch ein auf 250° bis 280° erwärmtes Rohr in eine mit Eis + Kochsalz

gekühlte Formalinlösung geleitet. Der Inhalt der Vorlage wurde neuerlich unter schwachem Sieden in eisgekühlte Formalinlösung destilliert, *Na*-Bisulfit zugesetzt, bis der Formaldehydgeruch verschwand, und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung wurde der Großteil des Äthers abdestilliert und das α-Trioxymethylen aus wenig Äther auskristallisieren gelassen; nach dem Absaugen und Abpressen mit Filtrierpapier wurde es über Phosphorpentoxyd getrocknet. Fp. 64° (Lit. 63° bis 64°, 60° bis 61°). Bisherige Beobachtungen: HIBBEN[1]) gab an, an Trioxymethylen beobachtet zu haben; bezüglich der Darstellung der Substanz wird nichts gesagt. Da nun sein Spektrum von dem unserigen ganz verschieden ist, und da er selbst später[2]) dieses Spektrum dem Paraformaldehyd zuordnet, hat er offenbar nicht an trimeren $(CH_2O)_3$, sondern an $(CH_2O)_x$ beobachtet. — Wir haben Lösungen des α-Trioxymethylens in Wasser und Chloroform untersucht und insgesamt acht Aufnahmen auf den Platten Nr. 1957, 1965, 1975, 1994, 1997, 2129, 2130, 2132, darunter eine o. F. gemacht. Trotz Verwendung reinster Lösungsmittel (z. B. „Leitfähigkeitswasser“) und Behandlung der Lösung mit Tierkohle und Filtrieren durch Blaubandfilter gelang es nicht, den verhältnismäßig starken Untergrund zu vermeiden. Für gesichert halten wir die Linien:

$\Delta\nu$ = **520 (3), 747 (1), 958 (5), 1025 (3), 1047 (2), 1106 (2), 1237 (2), 1309 (2), 1475 (2), 2875 (2b), 3027 (3b).**

Dazu kommen als unsichere Frequenzen: 219 (0), 605 (1), 930 ($^1/_2$).

3. Paraldehyd $(H_3C \cdot CO \cdot H)_3$. Käuflicher Paraldeyhd wird, da bei Destillation zum Teil Depolymerisation eintritt, nur einmal bei herrschendem Druck destilliert. Sdp. 125·7° bis 127·2° (Lit. 124°). Bisherige Beobachtungen: PETRIKALN-HOCHBERG, VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM (S.R.E., S. 315). Pl. Nr. 1966 m.F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 1967, o.F., Sp. 0·04, $t = 20$; im letzteren Falle starker Untergrund. $n = 54$.

$\Delta\nu$ = **151 (4)** (*e*); **178 (3)** ($\pm e$); **273 (4)** ($\pm e$); **473 (7)** (*k, i, f,* $\pm e$, *c*); **525 (10)** (*k, i,* $\pm e$, *c*); **573 (2)** (*k, e*); **838 (4)** (*k, i, e, c*); **853 (2)** (*k, e*); **953 (3)** *k, e*); **1102 (4)** (*k, i, f, e*); **1173 (3)** (*k, e*); **1192 (4)** (*k, e*); **1345 (4)** (*k, e*); **1370 (3)** (*k, e*); **1452 (7)** (*k, e*); **2668 (2)** (*k*); **2782 (3)** (*q, k*); **2848 (6b)** *k, e*); **2944 (7)** (*q, p, k, i, e*); **2999 (10)** *q, p, o, k, e*). — Gegenüber den bisherigen Beobachtungen besteht zwar bezüglich der Hauptlinien Übereinstimmung, doch dürfte die erzielte Verbesserung beträchtlich sein.

4. Piperazin $NH(CH_2)_4NH$. Piperazinhydrat (Fraenkel-Landau) wurde durch Erhitzen im Vakuum entwässert und das wasserfreie Piperazin dreimal im Wasservakuum bei 110° Luftbadtemperatur sublimiert. Fp. 115° (Lit. 104°, 106°). — Das Sublimat wurde im Wasserstoffstrom in das RAMAN-Rohr geschmolzen und dieses abgeschmolzen. Pl. Nr. 2085, m.F., Sp. 0·06, $t = 14$ St., $\vartheta = 120°$; *Ugd* st., Sp. m., $n = 15$.

$\Delta\nu$ = **404 (1)** (*e*), **448 (1)** (*e, c*); **515 (0)** (*e*), **581 (0)** (*e, c*); **836 (4)** (*e*); **1023 (3)** (*e*); **1109 (3)** (*e*); **1184 (1)** (*e*); **1279 (2)** (*e*); **1431 (4)** (*e*); **1451 (4)** (*e*); **2944 (3b)** (*e*); **3328 (0)** (*e*).

[1]) HIBBEN, I. H., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2418. [2]) HIBBEN, I. H., Chem. Rev. **18** (1936) 151.

Aufhebung von „Entartungen“ von Normalschwingungsfrequenzen durch Winkel-Symmetriedeformationen bei zwischenmolekularer Wechselwirkung.

(RAMAN-spektroskopische Untersuchungen an Molekülverbindungen. II[1]).)

Von

G. Briegleb und **W. Lauppe.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 36.)

Bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung der Moleküle in Flüssigkeiten, Lösungen und Molekülverbindungen kann durch die Wirkung der zwischenmolekularen, VAN DER WAALSschen Kräfte die geometrische Symmetrie der Moleküle verändert werden.

1. Bei Molekülen mit zwei oder mehreren gegeneinander, z. B. um eine einfache $C-C$-Bindung, drehbaren Gruppen (z. B. in ClH_2C-CH_2Cl) äußert sich die Veränderung der Stereosymmetrie in einer von der Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen abhängenden, verschiedenen Azimuteinstellung der gegeneinander drehbaren Gruppen infolge einer Veränderung des intramolekularen Potentials.

2. Bei Molekülen ohne gegeneinander drehbare Gruppen (z. B. bei $SnCl_4$) können unter der Kräftewirkung der an $SnCl_4$ angelagerten Moleküle, z. B. in einer Lösung von $SnCl_4$ in Alkohol, die Valenzwinkel verändert werden. Die Symmetrie T^d des regulären Tetraeders des freien $SnCl_4$ (Dipolmoment = 0) geht bei der zwischenmolekularen Symmetriedeformation in die Symmetrie C_3^v einer trigonalen Pyramide über (Dipolmoment = 3 bis $4 \cdot 10^{-18}$). Dieser Effekt ist nicht nur durch die Erhöhung des Dipolmomentes, sondern auch durch das RAMAN-Spektrum nachweisbar, da sich beim Symmetrieübergang von T^d auf C_3^v die Zahl der RAMAN-aktiven Normalschwingungsfrequenzen durch teilweise Aufhebung von Symmetrieentartungen von vier auf sechs erhöht. Dieser Effekt konnte in Lösungen von $SnCl_4$ in Alkohol und Äther experimentell festgestellt werden. Eine in der M.V. $AlCl_3$-Äthyläther im RAMAN-Spektrum des an $AlCl_3$ angelagerten Äthers feststellbare, relativ starke Veränderung der Normalschwingungsfrequenzen gegenüber dem reinen Äther läßt auf eine Beeinflussung der Symmetrie und des Bindungszustandes des an $AlCl_3$ angelagerten Äthers schließen (Bedeutung für die Beurteilung der katalytischen Wirkung des $AlCl_3$!).

[1]) XI. Mitteilung über zwischenmolekulare Kräfte in M.V. Mitteilung X, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 305; vgl. auch BRIEGLEB, G., Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart, Enke 1937. II. Mitteilung über RAMAN-spektroskopische Untersuchungen an M.V. (Mitteilung I, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 154).

Es wurden die allgemeinen experimentellen Voraussetzungen angegeben, die erfüllt sein müssen, um einwandfreie RAMAN-spektroskopische Untersuchungen an M.V. durchführen zu können.

Wie in einer früheren Arbeit ausgeführt wurde (BRIEGLEB und LAUPPE)[1]), sind RAMAN-spektroskopische Untersuchungen sehr geeignet, etwas über die Natur der Bindung zwischen den Molekülkomponenten (M.K.) von Molekülverbindungen (M.V.) auszusagen. In der genannten Arbeit wurde auch zum ersten Male auf die Möglichkeit hingewiesen, bei der M.V.-Bildung auftretende, eventuelle Veränderungen im Bindungszustand und in der sterischen Symmetrie der M.K. nachzuweisen[2]). Solche Untersuchungen können bei der Deutung katalytischer Vorgänge vor allem solcher Reaktionen, bei denen eine stabilere, intermediäre Verbindung zwischen dem Katalysator und dem Substratmolekül nachgewiesen ist, von besonderer Wichtigkeit sein. In Anbetracht der Bedeutung der M.V. anorganischer Halogenide ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, BCl_3 usw.) mit organischen Molekülen für eine große Zahl wichtiger chemischer Reaktionen[3]), wollen wir unser Hauptaugenmerk auf diese M.V. richten, mit der Zielsetzung, durch RAMAN-spektroskopische Untersuchungen etwas über Änderungen in der sterischen Symmetrie und in dem Ladungsverteilungszustand, sowohl des Katalysatormoleküls als auch des mit dem katalysierenden anorganischen Halogenid verbundenen organischen Moleküls auszusagen. Solche Untersuchungen geben uns Aufschluß darüber, inwiefern ein organisches Molekül durch Anlagerung an das Katalysatormolekül bestimmten Reaktionen leichter zugänglich wird.

Über die Möglichkeit eines RAMAN-spektroskopischen Nachweises einer unter dem Einfluß VAN DER WAALSscher zwischenmolekularer Kräfte erfolgenden Symmetriedeformation.

Die Möglichkeit eines Nachweises einer Änderung der sterischen Symmetrie eines Moleküls bei der zwischenmolekularen Wechsel-

[1]) BRIEGLEB, G. und LAUPPE, W., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 154.
[2]) Eine allgemeine theoretische Darlegung über die bei einer zwischenmolekularen Wechselwirkung zu erwartenden Änderungen im RAMAN-Spektrum erfolgte später in einer Arbeit von BUCHHEIM (Physik. Z. **36** (1935) 694). Vgl. auch BRIEGLEB, G., loc. cit. [3]) FRIEDEL-CRAFTS, vgl. auch — vor allem auch was die Borverbindungen anbetrifft — MEERWEIN, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 999; **66** (1933) 411. Liebigs Ann. Chem. **455** (1927) 250. MEERWEIN, H. und BURNELEIT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1840. MEERWEIN, H. und PANNWITZ, W., J. prakt. Chem. **141** (1934) 123.

wirkung mit anderen Molekülen ergibt sich aus der Abhängigkeit der Intensität der bestimmten Normalschwingungen zugehörigen RAMAN-Frequenzen von der Symmetrie des Moleküls. Unter günstigen Umständen kann sogar der Fall eintreten, daß beim Übergang von einer Konfiguration hoher Symmetrie zu einer solchen niedrigerer Symmetrie oder umgekehrt, infolge eines symmetrieverändernden Einflusses eines oder mehrerer benachbarter Moleküle, neue RAMAN-Linien im Spektrum erscheinen (Aufhebung von „Entartungen") bzw. vorhandene RAMAN-Linien verschwinden.

MIZUSHIMA und Mitarbeiter[1]) beobachteten an in verschiedenen Lösungsmitteln (L.M.) gelösten Substanzen mit gegeneinander drehbaren Molekülteilen (z. B. 1, 2-Dichloräthan) eine vom L.M. abhängige Intensitätsschwankung symmetrischer und antisymmetrischer Normalschwingungsfrequenzen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß aus Symmetriegründen in der trans-Konfiguration z. B. des Dichloräthans alle antisymmetrischen Schwingungen verboten sind (Symmetriezentrum). Im freien Dichloräthan befinden sich die Chloratome in trans-Stellung und führen gegeneinander Verdrillungsschwingungen aus[2]). Das L.M. beeinflußt den Schwingungszustand im Molekül (Frequenz, Amplitude, Anharmonizität, Zahl der Moleküle in einer bestimmten Schwingungsanregungsstufe). Je nach dem Grad der Schwingungsanregung, d. h. je nach der Abweichung vom trans-Zustand, wird sich ceteris paribus auch das Intensitätsverhältnis der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen ändern. Im festen Zustande, in dem die trans-Lage aus sterischen Gründen durch die umgebenden Moleküle weitgehend stabilisiert ist, treten nur noch die symmetrischen Schwingungen im RAMAN-Spektrum auf. Diese Erscheinungen des Verschwindens oder Neuauftretens von Linien beruhen also auf einem Symmetrieübergang, bedingt durch eine veränderte Winkeleinstellung gegeneinander drehbarer Gruppen.

Das Erscheinen neuer RAMAN-Linien infolge einer Valenzwinkel-Symmetriedeformation bei Molekülen ohne drehbare Gruppen bei der

[1]) MIZUSHIMA, S., MORINO, J. und HIGASI, K., Physik. Z. **35** (1934) 905. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **25** (1934) 159. MIZUSHIMA, S., MORINO, J. und NOZIRI, S., Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **29** (1936) 63. MIZUSHIMA, S., MORINO, J. und KOZIMA, K., Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **29** (1936) 111. [2]) DEBYE, P., Physik. Z. **31** (1930) 142. EHRHARDT, F., Physik. Z. **33** (1932) 605. MEYER, L., Z. physik. Chem. (B) **8** (1930) 27. SMYTH, E. P., DORNTE, K. W. und WILSON, E., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 4242.

van der Waalsschen Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen wurde zum ersten Male von uns[1]) am Beispiel der M.V. des $SnCl_4$ mit Alkohol und Äther nachgewiesen.

Bei den M.V. anorganischer Halogenide ($SnCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3, $BeCl_2$ usw.) mit organischen und anorganischen Molekülen (Äther, Alkohol, Aceton, H_2S, PH_3 usw.) ist von Ulich[2]) durch Dipolmomentmessungen eine Symmetriedeformation des Halogenidmoleküls durch die Wirkung der angelagerten Komponente X nachgewiesen worden. So wird z. B. das im freien, ungestörten Zustande regulär tetraedrische, dipollose $SnCl_4$ der Symmetriegruppe T^d bei der Anlagerung von Dipolmolekülen oder auch von unpolaren, aber stark polarisierbaren Molekülen zu einem Molekül der Symmetriegruppe C_3^v, d. h. die von dem zentralen Sn-Atom und drei in einer Ebene liegenden Hal-Atomen gebildete Pyramide wird flacher, der Winkel zwischen

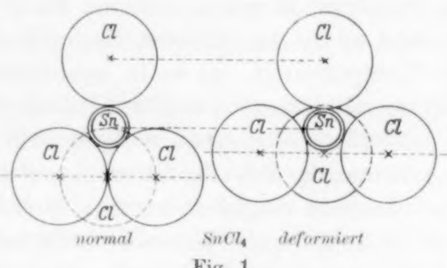


Fig. 1.

den die Pyramide begrenzenden drei $SnCl$-Bindungen wird vergrößert, wodurch der Schwerpunkt der drei in einer Ebene liegenden Hal-Atome sich dem Zentralatom nähert (Fig. 1). Das in normalem Zustande dipollose Molekül erhält dadurch, wie Ulich zeigen konnte, ein hohes Dipolmoment. Das nahezu ebene, dipollose $AlCl_3$ und BCl_3 und das gestreckte Stäbchen des $BeCl_2$ werden zu mehr oder weniger spitzen Pyramiden bzw. zu gewinkelten Molekülen mit hohem Moment deformiert.

Diese Symmetriedeformation muß auch Raman-spektroskopisch nachweisbar sein. Über die Ergebnisse solcher, in dieser Richtung begonnener Untersuchungen soll im folgenden Näheres mitgeteilt werden. Über die Ulichsche Feststellung einer Symmetriedeformation der Halogenidkomponente hinaus soll durch die Untersuchungen nach

[1]) Vorläufige Mitteilung: Briegleb und Lauppe, loc. cit. [2]) Ulich, H., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 423. Z. angew. Ch. **44** (1931) 750. Ulich, H., Hertel, E. und Nespital, W., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 21.

Möglichkeit zugleich die Frage erörtert werden, ob und in welcher Weise eventuell auch die an das Halogenid angelagerte organische M.K. *X* Veränderungen in der Symmetrie und dem Bindungszustand erfährt. Zunächst soll etwas über die experimentellen Voraussetzungen gesagt werden, die erfüllt sein müssen, damit eine M.V. überhaupt zu den erwähnten RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen geeignet ist.

Experimentelle Voraussetzungen bei RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen von Molekülverbindungen.

Nicht in allen Fällen sind Untersuchungen von M.V. in der Schmelze oder in Lösungen[1]) möglich, sondern es stellen sich solchen Messungen in verschiedener Beziehung Schwierigkeiten entgegen.

1. Wenn irgend möglich[2]) empfiehlt es sich, um sichere Schlüsse aus dem RAMAN-Spektrum ziehen zu können, die M.V. im geschmolzenen Zustande und nicht im gelösten Zustande sei es im Überschuß einer der Komponenten, sei es in irgendeinem indifferenten L.M. zu untersuchen. Die Auswahl der für Messungen in der Schmelze geeigneten M.V. unterliegt aber einer weitgehenden Einschränkung.

a) Die Komponenten der M.V. dürfen bei ihrer Schmelztemperatur nicht miteinander chemisch reagieren, wie es z. B. bei $SnCl_4-CH_3OH$ (PFEIFFER)[3]) und $BCl_3-(CH_3)_2O$ (WIBERG-SÜTTERLIN)[4]) der Fall ist. Meist können daher nur solche M.V. untersucht werden, die einen nicht sehr über Zimmertemperatur liegenden Schmelzpunkt haben.

b) Die M. V. soll beim Schmelzpunkt möglichst wenig in ihre Komponenten zerfallen sein. Diese Forderung ist aber nur in wenigen Fällen erfüllt, sie trifft nach unseren Feststellungen[5]) z. B. bei $SnCl_4-2\,(C_2H_5)_2O$ nicht zu.

2. Scheiden aus den genannten Gründen Untersuchungen in der Schmelze aus, lösen sich aber die M.V. in einer ihrer Komponenten

[1]) Vor allem kommen in erster Linie M.V. zwischen solchen Molekülen in Frage, die einfach aufgebaut sind, so daß man ihre RAMAN-Frequenzen in übersehbarer Weise bestimmten Schwingungsvorgängen im Molekül zuordnen kann.
[2]) Soweit man keine größeren Kristalle erhalten kann, so daß sich Untersuchungen im festen kristallisierten Zustand nicht lohnen, zumal, wenn es sich um die Identifizierung schwacher Linien handelt.
[3]) PFEIFFER, P., Z. anorg. allg. Chem. **87** (1914) 235. ROSENHEIM, A. und SCHNABEL, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 2778.
[4]) WIBERG, E. und SÜTTERLIN, W., Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931) 1, 22, 31, 37.
[5]) BRIEGLEB, G. und LAUPPE, W., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 154.

im Überschuß, so kann man diese Lösungen in Temperaturgebieten untersuchen, in denen weiter keine chemische Umsetzungen zwischen den M.K. eintreten. Da es sich aber durchweg nur um verdünnte Lösungen handelt, so beobachtet man meist ein starkes RAMAN-Spektrum der als L.M. dienenden überschüssigen Komponente, während das RAMAN-Spektrum der gelösten M.V. relativ sehr viel schwächer in Erscheinung tritt. Untersuchungen in Lösungen mit einer überschüssigen Komponente als L.M. haben daher folgende Nachteile.

a) Es tritt eine teilweise Überlagerung der M.V.-Linien und der Linien der überschüssigen Komponente ein.

b) Es sind meist nur die stärksten Linien der M.V. beobachtbar, das sind in den hier behandelten Fällen die besonders starken Linien der Halogenidmoleküle und nicht die meist schwächeren Linien der an das Halogenid angelagerten organischen Komponente, so daß sich die durch die Anlagerung bedingten Veränderungen im RAMAN-Spektrum der organischen Komponente X der näheren Beobachtung meist entziehen,

c) besonders, da bei geringeren Veränderungen im RAMAN-Spektrum der an das Halogenid angelagerte M.V.-Komponente, deren oft nur wenig verschobenen und wegen der geringen Konzentration der M.V. nur schwachen Linien eine schwer beobachtbare geringfügige Verbreiterung oder Abschattierung der entsprechenden Linien der zugleich als L.M. dienenden freien, überschüssigen Molekülkomponente verursachen.

3. Fallen die unter 1. und 2. diskutierten Möglichkeiten fort[1]), so müssen die M.V. in einem chemisch indifferenten L.M. in welchem die M.V. möglichst nicht in die Komponenten zerfallen ist, untersucht werden. Dieses Verfahren, das sich bekanntlich bei dielektrischen und absorptionsspektroskopischen Messungen usw. sehr gut bewährt hat, scheitert bei RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen oft an der Wahl eines geeigneten L.M. Da alle als indifferente L.M. in Frage kommenden Substanzen als solche schon ein linienreiches Spektrum besitzen, so ist eine teilweise Überlagerung der RAMAN-Linien des gelösten Stoffes und des L.M. unumgänglich. H_2O hat zwar ein außerordentlich einfaches Spektrum, ist aber als L.M. oft nicht geeignet, da es beim Lösungsvorgang mit vielen Verbindungen chemisch reagiert. Durch mehr oder weniger genaue Koinzidenz der

[1]) Dies ist z. B. bei $SnCl_4$-Äther der Fall, da die M.V. in der Schmelze in ihre Komponenten zerfallen ist und sich nicht in überschüssigem Äther oder $SnCl_4$ löst.

Raman-Linien des L.M. und der gelösten M.V. ist die Analyse des Raman-Spektrums oft so erschwert, daß nur besonders charakteristische Raman-Linien der gelösten M.V. sicher zu identifizieren sind, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Konzentration der Lösung wegen der meist nur sehr geringen Löslichkeit der M.V. durchweg nur sehr klein ist und daher die Intensität selbst der stärksten Linien der gelösten Verbindungen gegenüber derjenigen des L.M. zurücktritt. Eine Erhöhung der Belichtungszeit hat in den meisten Fällen wegen des starken Hervortretens des kontinuierlichen Untergrundes keinen Sinn. Besonders erschwerend wirkt ein häufig nicht zu vermeidender teilweiser Zerfall der M.V. im L.M., da dann, abgesehen von einer damit verbundenen Konzentrationsverminderung der M.V., neben dem Raman-Spektren des L.M. und der M.V. das Raman-Spektrum der freien, ungebundenen M.K. in Erscheinung tritt.

Meßmethodik und Darstellung der Verbindungen.

Es wurde das Raman-Spektrum der M.V. $SnCl_4$-Äthyläther, $SnCl_4$-Methylalkohol und $AlCl_3$-Äthyläther gemessen. Da die M.V. $SnCl_4$-Äthyläther (1 : 2) weder in überschüssigem $SnCl_4$ noch im Äthyläther löslich ist und in der Schmelze bei 100° praktisch vollständig in die Komponenten zerfallen ist (Briegleb und Lauppe)[1], so wurde die Verbindung in Benzollösung untersucht. Die M.V. $SnCl_4$-Methylalkohol mußte, da beim Schmelzen die Komponenten miteinander reagieren, in einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung in überschüssigem CH_3OH gemessen werden (Molverhältnis 1 Mol $SnCl_4$, 7·4 Mol CH_3OH). Die M.V. $AlCl_3$-Äthyläther konnte als unterkühlte Schmelze zur Untersuchung gelangen.

Für die Raman-spektroskopischen Messungen wurde eine für Aufnahmen sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen verwendbare Anordnung gewählt, die in einer späteren Mitteilung über Raman-spektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen der Alkohole und Äther mit Halogenwasserstoffen näher beschrieben werden soll. Das Raman-Licht wird angeregt durch seitliche Einstrahlung des von einer vertikal gestellten *Hg*-Lampe ausgehenden Lichtes in einen Dewar-Becher mit seitlichem Sehstreifen, der mit einer auf verschiedene Temperaturen einstellbaren Badflüssigkeit[2]) gefüllt ist,

[1]) Briegleb, G. und Lauppe, W., Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 154.

[2]) Der Badflüssigkeit können bestimmte Filtersubstanzen zugesetzt werden. Gefiltert wurde bei $AlCl_3-(C_2H_5)_2O$ und bei $SnCl_4$-Äthyläther in Benzol.

in die das vertikal stehende Raman-Rohr eintaucht. Das Streulicht wird durch ein Prisma in den Spektrographen geworfen. Die Raman-Küvette ist durch eine besondere Vorrichtung nach jeweiliger Füllung in reproduzierbarer[1]) Weise zum Spektrographen justierbar. Der Spektrograph von Zeiß für das Sichtbare gestattet bei scharfen Raman-Linien im violetten Teil des Spektrums eine Genauigkeit von $^1/_2$ Å im grünen Teil eine solche von 1 Å.

Bei der Darstellung der M.V. mußte auf die Fernhaltung selbst von Spuren Feuchtigkeit besondere Sorgfalt verwendet werden, da bekanntlich $AlCl_3$ und $SnCl_4$ mit H_2O leicht basische Verbindungen geben, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit zur Bildung besonders im Streulicht störender Trübungen Anlaß geben. Eine solche Tyndall-Trübung verstärkt das Primärlicht und den kontinuierlichen Untergrund im Raman-Spektrum derart, daß sich schwächere Raman-Linien nicht mehr abheben und der Beobachtung entgehen. Es wurde daher stets unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß in geschlossenen Glasnormalschliffapparaturen gearbeitet. Die Glasapparaturen wurden vor ihrer Verwendung gründlich durch Abheizen, Evakuieren und durch Spülen mit durch $CaCl_2$- und P_2O_5-Aggregaten getrockneter Luft von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit.

Der Äthyläther (pro Analyse) wurde mit Na getrocknet und über P_2O_5 aus einer Schliffapparatur in ein Vorratsgefäß destilliert, aus dem er durch Normalschliffansatz, ohne mit der feuchten Luft in Berührung gebracht werden zu müssen, durch Überdrücken mit trockener Luft entnommen werden konnte.

Der Methylalkohol (pro Analyse) wurde über Mg-Band in eben ein solches Vorratsgefäß überdestilliert.

Das Zinntetrachlorid wurde unter den erwähnten Trocknungsmaßregeln fraktioniert destilliert. Die mittlere Fraktion wurde durch Drehen der Fraktionierspinne in einem Schliff in einem, an die Spinne angeschmolzenen Vorratsgefäß aufgefangen, aus dem das $SnCl_4$ ebenfalls unter Feuchtigkeitsausschluß durch ein Ansatzrohr mit Normalschliff entnommen werden konnte.

Zur Darstellung des Al-Trichlorids mußte von besonders reinem Al ausgegangen werden, da Spuren von Fe, Mn, Si und ähnlichen Beimengungen, mit denen das üblicherweise im Handel erhältliche Al meist verunreinigt ist, bei der Darstellung von $AlCl_3$ mit in dieses hineingehen und in Spuren schon mit Äther braune bis tiefschwarze Lösungen geben. Eine nachträgliche, genügend vollständige Reinigung von $AlCl_3$ durch fraktioniertes Sublimieren usw. ist bei den zur Verwendung kommenden größeren Mengen $AlCl_3$ kaum möglich. Aus reinstem Al,

[1]) Dies ist unbedingt erforderlich, da z. B. bei $SnCl_4$-Äthyläther wegen einer durch photochemische Zersetzung bewirkten allmählichen Braunfärbung die Küvettenfüllung während einer Aufnahme wiederholt erneuert werden muß.

das uns freundlichst von der Metallges. Frankfurt zur Verfügung gestellt wurde[1]) (Reinheitsgrad: 99·993%) gelingt es, im trockenen *HCl*-Strom unter besonderen Vorsichtsmaßregeln völlig weißes, vor allem eisenfreies $AlCl_3$ herzustellen, das sich in Äther völlig farblos löst.

Die M.V. $SnCl_4$-Äthyläther und deren benzolische Lösung wurde in einer Normalschliffapparatur hergestellt, die einer von ULICH[2]) zum Umkristallisieren von feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen verwendeten, ähnlich war (vgl. Fig. 2). Der Kolben *K* und die RAMAN-Küvette sind mit Normalschliffen an die Fritte angesetzt, durch E_1 und E_2 kann jeder Teil für sich evakuiert werden. Zu dem auf $-20°$ gekühlten Äther wird in dem durch Normalschliff an das $SnCl_4$-Vorratsgefäß angesetzten Kolben K_1 tropfenweise $SnCl_4$ hinzugegeben und nach angenäherter Sättigung der restliche Äther abgesaugt. Die M.V.-Kristalle werden in reinem trockenem Benzol, das ebenfalls aus einem Vorratsgefäß mit Normalschliff unter Luftabschluß entnommen wird, teilweise gelöst. Durch Drehen der Apparatur um 180° wird die bei Zimmertemperatur an der M.V. gesättigte benzolische Lösung in das RAMAN-Rohr gefüllt. Da trotz $NaNO_2$-Filter ein Teil der Substanz sich photochemisch etwa nach 3 Stunden in störender Weise zersetzt hatte, war innerhalb einer etwa 12 stündigen Belichtungszeit eine drei- bis viermalige Füllung des RAMAN-Rohres notwendig.

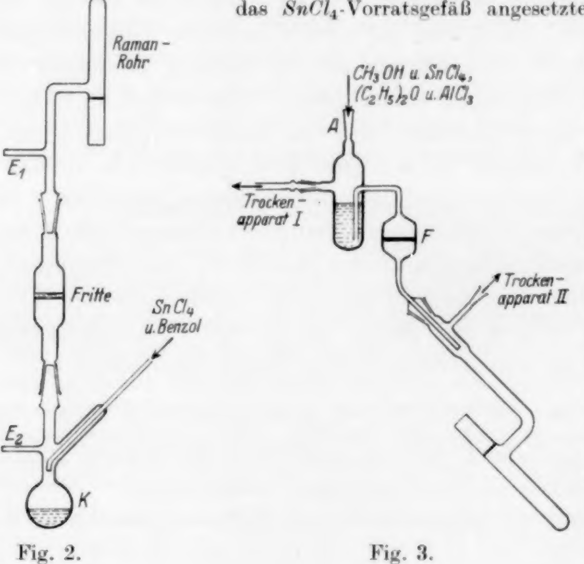


Fig. 2. Fig. 3.

$SnCl_4-CH_3OH$ in überschüssigem CH_3OH.

Durch den Normalschliff *A* (vgl. Fig. 3) wird durch ein Überleitungsrohr mit Normalschliff aus einem Vorratsgefäß CH_3OH eingefüllt, danach wird durch Anschalten von *A* an das $SnCl_4$-Gefäß $SnCl_4$ tropfenweise bei sorgfältiger Kühlung zum CH_3OH hinzugegeben. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Wägen.

1) Wir möchten besonders Herrn Dr. WINTER dafür unseren herzlichen Dank aussprechen. Es empfiehlt sich, kein gewalztes *Al* zu verwenden, sondern solches in Barren, von dem man mit einem Stahl sehr vorsichtig Späne abhobelt und diese vor der Verwendung oberflächlich abäzt. 2) ULICH, H., Chem. Fabrik 4 (1931) 278.

In einer aus Fig. 3 ohne weiteres ersichtlichen Weise kann die $SnCl_4-CH_3OH$-Lösung in die RAMAN-Küvette bei Zimmertemperatur eingefüllt werden. [Die Fritte F (Fig. 3) findet bei der Untersuchung der M.V. $AlCl_3$-Äthyläther Verwendung.]

$AlCl_3-(C_2H_5)_2O$.

Es wurde ebenfalls die Anordnung Fig. 3 verwendet. Durch einen Normalschliff wird $AlCl_3$ aus einem Vorratsgefäß in das Reaktionsgefäß durch A eingefüllt. Unter sorgfältiger Kühlung (—50°) wird darauf durch A tropfenweise Äther hinzugegeben. Die bei 38° C schmelzende Verbindung, die sich im RAMAN-Rohr leicht bis auf Zimmertemperatur unterkühlen läßt, wird durch die Fritte[1]) in die RAMAN-Küvette hineinfiltriert. Die Filtration ist erforderlich, da die Schmelze trotz aller Trocknungsmaßregeln im Streulicht immer noch spurenweise Trübungen zeigte. Da die Verbindung photochemisch gegen das Ultraviolettlicht besonders empfindlich ist, wurde als Badflüssigkeit im DEWAR-Gefäß (vgl. S. 48) eine 2% ige wässerige $NaNO_2$-Lösung verwendet.

Tabelle 1. Normalschwingungsfrequenzen von $SnCl_4$.

B. TRUMPY[2])	104 (2)	136 (1)	367 (4)	401 (2)
BHAGAVANTAN[3])	106	131	367	403
BRIEGLEB-LAUPPE	104 (8)	131 (5)	371 (10)	407 (7)

Tabelle 2. RAMAN-Frequenzen und Normalschwingungsfrequenzen von $SnCl_4$ in CH_3OH gelöst.

24378	4 b	$k-333$	22836	1	$f-165$	
24308	1	$k-403$	22785	3	$e-158$	($f-215$)
24213	1	$k-498$	22725	1	$e-218$	
24183	1	$i-338$	22647	1	$e-296$	
23278	4 b	$e+335$	22612	10	$e-331$	
22883	1	$g-161$	22538	2	$e-405$	
			22447	2	$e-496$	

$\Delta\nu'$ (Mittel): 161 (3), 218 (1), 334 (10), 296 (1), 404 (2), 497 (2)

Tabelle 3. RAMAN-Frequenzen und Normalschwingungsfrequenzen von $SnCl_4$ in der M.V. $SnCl_4-(C_2H_5)_2O$, in Benzol gelöst.

23266	5	$e+323$	
23191	3	$e+248$	
22772	5	$e-171$	
22686	4	$e-257$	($f-315$)
22625	10	$e-318$	
22548	6	$e-395$	

$\Delta\nu'$ (Mittel): 171 (5), 253 (4), 395 (6), 320 (10).

[1]) Von einer Reihe Glasfritten Nr. 5 (Schott) wurde eine mit der mittleren Porenweite 1·3 μ ausgewählt, da durch diese die auf 40° erwärmte Schmelze mit ausreichender Geschwindigkeit durchläuft. Außerdem genügte die Porenweite zur Erreichung einer optisch klaren Lösung. [2]) TRUMPY, Z. Physik **66** (1930) 790. [3]) BHAGAVANTAN, Indian J. Physics **5** (1930) 35.

Tabelle 4. RAMAN-Frequenzen und Normalschwingungsfrequenzen der Schmelze der Verbindung $AlCl_3-(C_2H_5)_2O$.

24405	2	k— 306	22628	8	e— 315	
24306	3b	k— 405	22533	10	e— 410	
24182	1	k— 529	22468	4	f— 533	
24090	1	k— 621	22403	6	e— 540	
23884	2	k— 827	22314	4	e— 629	(f—687)
23822	3	k— 889	22250	2b	e— 693	
23651	2b	k—1060	22124	3	e— 819	
23502	1	k—1209	22050	4	e— 893	
23447	2	k—1264	21952	3	f—1049	
23346	2	e+ 403	21891	4	e—1052	
23261	5b	k—1450, i—1260	21810	10	k—2901	
			21735	10	k—2976	

$\Delta\nu'$ (Mittel): 310 (8), 406 (10), 534 (6), 625 (4), 690 (2b), 823 (3), 891 (4), 1054 (4), 1206 (1), 1262 (2), 1450 (5b), 2901 (10), 2976 (10).

Diskussion der RAMAN-Spektren.

Symmetriedeformation des $SnCl_4$.

$CH_3OH-SnCl_4$. Die Frequenzen der Tabelle 2[1]) wurden als Restlinien gewonnen, nachdem von allen Linien des Spektrums der methylalkoholischen Lösung von $SnCl_4$ die bekannten, am reinen CH_3OH gemessenen Frequenzen abgezogen wurden. Man kann von vornherein erwarten, daß — in Anbetracht der geringen Konzentration der M.V. — von dieser nur die im Vergleich zu den CH_3OH-Linien viel stärkeren $SnCl_4$-Linien auftreten. Natürlich ist die Möglichkeit nicht außer Acht zu lassen, daß die überschüssigen Linien eventuell teilweise auch dem an $SnCl_4$ angelagerten CH_3OH zuzuordnen sind[2]) und nicht ausschließlich dem $SnCl_4$, da man ja grundsätzlich mit einer durch die Wirkung von $SnCl_4$ verursachten geringen Frequenzänderung der Schwingungsfrequenzen des an $SnCl_4$ gebundenen CH_3OH im Vergleich zum freien CH_3OH rechnen muß [vgl. weiter unten den Fall $AlCl_3-(C_2H_5)_2O$]. Trotz Berücksichtigung eventuell möglicher, geringer Frequenzverschiebungen der Normalschwingungen des am $SnCl_4$ gebundenen CH_3OH gelingt es aber nicht, die in Tabelle 2 aufgeführten Frequenzen irgendwelchen Normalschwingungsfrequenzen des CH_3OH in vernünftiger Weise zuzuordnen. Die Restlinien

---

[1]) Über die Bezeichnungsweise vgl. KOHLRAUSCH, K. W. F., Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Springer 1931. [2]) Dabei kann es sich aber nur um die stärksten Linien des am $SnCl_4$ angelagerten CH_3OH handeln, da der gebundene Methylalkohol etwa nur $^1/_7$ bis $^1/_8$ der gesamten molaren Konzentration des Alkohols ausmacht und bei der Belichtungszeit und der Stärke des Untergrundes die schwachen Linien des an $SnCl_4$ gebundenen CH_3OH nicht hervortreten.

passen nur auf Schwingungsfrequenzen $\Delta\nu' < 500$[1]), während CH_3OH nur Normalschwingungsfrequenzen $\Delta\nu' > 900$ hat, so daß alle $\Delta\nu'$-Werte der Tabelle 2 dem durch die Anlagerung an CH_3OH deformierten $SnCl_4$ zuzuordnen sind.

1. $\Delta\nu' = 497$ (2) wird als $e - 496$ und $k - 498$ und 2. $\Delta\nu' = 404$ (2) als $e - 405$ und $k - 403$ gefunden.

3. Die Normalschwingungsfrequenz $\Delta\nu' = 296$ kommt nur einmal, nämlich als $e - 296$ im Spektrum vor, ihrer geringeren Intensität wegen kann die Frequenz nicht als $k-$ gefunden werden, vor allem fällt $k - 296 = 24415$ in den Bereich der von q angeregten CH-Normalschwingungsfrequenzen des L.M. CH_3OH.

4. $\Delta\nu' = 334$ (10) wird viermal erregt als $k - 333$, $i - 338$, $e + 335$ und $e - 331$.

5. $\Delta\nu' = 218$ erscheint ebenso wie $\Delta\nu' = 296$ nur einmal im Raman-Spektrum, nämlich als $e - 218$, eine k-Anregung konnte wegen der geringen Intensität der 218-Frequenz nicht gefunden werden, $f - 218$ würde als 22782 mit der Frequenz $e - 158$ koinzidieren.

6. $\Delta\nu' = 161$ wird dreimal als $e - 158$, $f - 165$ und $g - 161$ gefunden. $k - 161$ fällt mit einer von q erregten CH-Frequenz des CH_3OH zusammen.

$SnCl_4 - 2\,(C_2H_5)_2O$. Die in Tabelle 3 aufgeführten Linien des $SnCl_4$ wurden in der Weise erhalten, daß von allen gemessenen Raman-Frequenzen der Lösung von $SnCl_4 - 2\,(C_2H_5)_2O$ in Benzol alle Benzol- und Ätherlinien abgezogen wurden. Da das Benzol ein linienreiches Spektrum besitzt, war es nicht möglich, mehr Linien als in Tabelle 3 angegeben als sicher von $SnCl_4$ gestreut zu identifizieren. Bei der geringen Konzentration der gesättigten Lösung der Verbindung in Benzol (1 Mol $SnCl_4$ auf 35 Mol Benzol) waren Raman-Linien von $SnCl_4$ überhaupt nur deswegen zu erwarten, weil $SnCl_4$ im Vergleich zu Benzol scharfe und sehr starke Verschiebungsfrequenzen besitzt. Von den Äther-Raman-Linien konnten nur die stärksten CH-Frequenzen beobachtet werden[2]), da das Raman-Spektrum von Äther

---

[1]) Sämtliche im Text aufgeführten Frequenzzahlen sind in cm^{-1} angegeben.

[2]) Und diese auch nur äußerst schwach, weil sie von den violetten Hg-Linien angeregt werden und diese aber, um eine sonst rapid eintretende photochemische Zersetzung und damit verbundene stark störende Braunfärbung zu vermeiden, durch $NaNO_2$-Filter stark geschwächt werden mußten. Das Ultraviolett wurde, wie schon erwähnt, praktisch vollständig filtriert.

gegenüber Benzol sehr schwach ist. (Eine Erhöhung der Belichtungszeit hatte keinen Sinn, wegen der damit verbundenen Verstärkung des kontinuierlichen Untergrundes, der im Vergleich zum reinen Benzol bei der M.V.-Lösung besonders stark war.)

In Anbetracht der geringen Intensität des gesamten $SnCl_4$-Spektrums sind nur Linien mit einer e-Anregung beobachtbar; die Anregung von k fällt fort, da, wie schon erwähnt, das Ultraviolett und die violetten Linien des Hg-Spektrums filtriert werden mußten. Die in Tabelle 3 angegebenen Intensitäten sind etwa mit ∓ 2 unsicher, da sich die Linien zum Teil in einem starken, kontinuierlichen Untergrund befinden. Der Frequenz $\nu' = 22686 : \Delta\nu' = e - 257$, könnte eventuell $f - 315$ überlagert sein, was aber nicht mit der allerdings relativ ungenau angebbaren Intensität im Einklang ist.

Um zu zeigen, daß Benzol auf das Raman-Spektrum des $SnCl_4$ keinen Einfluß ausübt, wurde von einer benzolischen Lösung, die gleichviel $SnCl_4$ enthielt wie die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung des M.V., ein Raman-Spektrum aufgenommen. Dabei ergab sich, daß tatsächlich alle vom $SnCl_4$ in der Lösung gestreuten und ausmeßbaren Raman-Linien innerhalb der Meßfehler mit den in Tabelle 1 angegebenen Frequenzen übereinstimmten. Erst bei Zugabe des Äthers zur $SnCl_4$-Benzollösung traten die Veränderungen im Raman-Spektrum des $SnCl_4$ auf.

Zusammenfassend kommen wir also zu der Feststellung, daß die unter den Tabellen 2 und 3 angegebenen Schwingungszahlen die Normalschwingungsfrequenzen des durch die Anlagerung an Alkohol bzw. Äther deformierten $SnCl_4$ sind. Vergleicht man die Normalschwingungsfrequenzen des deformierten $SnCl_4$ mit denen des undeformierten $SnCl_4$, so ergeben sich folgende Veränderungen (vgl. Fig. 4):

1. Eine Frequenzverschiebung entsprechender Linien.
2. Eine Änderung der relativen Intensitätsverhältnisse.
3. Das Auftreten neuer Frequenzen.

Diese Umgestaltung des Schwingungsspektrums des $SnCl_4$ unter der Einwirkung organischer Moleküle ist auf eine Symmetriedeformation des Haloidmoleküls bei gleichzeitiger Veränderung des Bindungszustandes der $SnCl$-Bindung zurückzuführen und steht in bestem Einklang mit den von Klemm und Mitarbeitern[1]) und Ulich und

[1]) Klemm, W., Clausen, E. und Jakobi, H., Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 367.

Mitarbeitern[1]) entwickelten Vorstellungen über den Bindungsmechanismus in diesen Molekülverbindungen.

Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade, die ja bei einem 5-atomigen Molekül $3n-6=9$ beträgt, kann je nach dem Symmetriegrad des Moleküls herabgesetzt werden, indem zwei oder mehrere, zu verschiedenen Molekülschwingungsvorgängen gehörende Normalschwingungen die gleiche Schwingungsfrequenz haben („Entartung"). Nach ursprünglich von Brester[2]) aufgestellten Auswahlregeln läßt sich die Zahl der voneinander verschiedenen Frequenzen in Abhängigkeit von der Symmetrie des Moleküls angeben (vgl. Placzek)[3]).

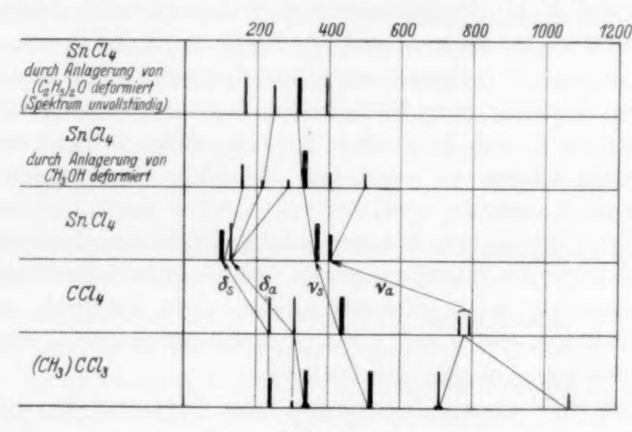


Fig. 4.

$SnCl_4$ hat die Symmetrie eines regulären Tetraeders (Symmetriegruppe T^d): Das Molekül hat infolgedessen vier Schwingungsfrequenzen, von denen zwar alle Raman-aktiv (R.a.)[4]), jedoch nur zwei ultrarotaktiv (U.R.a.) sind.

Bei der einfachen symmetrischen Valenzschwingung ν_s[5]) (R.a., U.R.i.) sind — kleine Schwingungsamplituden vorausgesetzt — die Außenatome im gleichen Bewegungszustand und das Zentralatom in Ruhe. Bei der symmetrischen, zweifach entarteten Deforma-

[1]) Ulich, H., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 423. Z. angew. Ch. **44** (1931) 750. Ulich, H., Hertel, E. und Nespital, W., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 21. [2]) Brester, C. J., Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Diss. Utrecht 1923. [3]) Placzek, G., Z. Physik **70** (1931) 84. Leipziger Vorträge 1931. [4]) Daure, P., Ann. Physik **12** (1929) 439. Trumpy, B., Z. Physik **66** (1930) 790. [5]) Bezeichnungsweise bei Mecke, R., Leipziger Vorträge 1931.

tionsschwingung δ_s (R.a., U.R.i.) schwingen die vier Außenatome in der umschriebenen Kugelfläche. Von den zwei antisymmetrischen Schwingungen, die beide sowohl R.a. als auch U.R.a. sind und bei denen sich das Zentralatom an der Schwingung beteiligt, ist die antisymmetrische Valenzschwingung ν_a dreifach und die antisymmetrische Deformationsschwingung δ_a zweifach entartet.

Bei der Symmetriedeformation des $SnCl_4$ von T^d zu C_3^v bei M.V.-Bildung (S. 45 und Fig. 1) muß sich die Zahl der RAMAN-Frequenzen von 4 auf 6 erhöhen; und zwar sind alle Linien R.a. und U.R.a. Drei Schwingungen sind einfach und drei doppelt entartet.

Diese durch die Symmetrieänderung zu erwartende Aufspaltung der RAMAN-Frequenzen wird auf das Beste durch die in Fig. 4 noch einmal schematisch zusammengestellten Spektren bestätigt: Bei der Anlagerung von CH_3OH an $SnCl_4$ spaltet $\Delta\nu' = 401$ in die Frequenzen 404 und 497 cm^{-1} und $\Delta\nu' = 136$ in die Frequenzen 218 und 296 cm^{-1} auf, dagegen werden $\Delta\nu' = 367$ und $\Delta\nu' = 104$ nur verschoben auf $\Delta\nu' = 334$ cm^{-1} und $\Delta\nu' = 161$ cm^{-1}.

Bei $SnCl_4$-Äthyläther konnten infolge experimenteller Schwierigkeiten — (vgl. die Ausführungen S. 54) — nicht alle Frequenzen des deformierten $SnCl_4$ gefunden werden. Der Vergleich mit dem RAMAN-Spektrum des durch CH_3OH deformierten $SnCl_4$ zeigt aber eine weitgehende Analogie der Spektren.

Dieselben Frequenzaufspaltungen beim Übergang von der Symmetriegruppe T^d zu C_3^v werden auch beim Übergang von Molekülen der Form XY_4 zu XY_3Z beobachtet [LANGSETH[1]), KOHLRAUSCH[2])], wie im Beispiel CCl_4 und $(CH_3) \cdot CCl_3$ in Fig. 4 angedeutet worden ist.

$AlCl_3$-Äthyläther.

Auch bei dieser Verbindung steht wieder die Frage im Vordergrund, ob und wie sich das RAMAN-Spektrum sowohl des $AlCl_3$ als auch des Äthers bei der M.V.-Bildung ändert. Leider fehlt nun aber in diesem Falle vorläufig die Vergleichsmöglichkeit des freien und des gebundenen $AlCl_3$, da das RAMAN-Spektrum des freien undeformierten $AlCl_3$, das vier RAMAN-Schwingungen zeigen müßte, bis jetzt noch nicht gemessen wurde. Es liegen bis jetzt Messungen am $AlCl_3$ im festen Zustande und in wässeriger Lösung vor. Im Kristallgitter ist bis auf eine ihrer Intensität und Lage nach mög-

[1]) LANGSETH, A., Z. Physik **72** (1931) 350. [2]) KOHLRAUSCH, K. W. F. Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 340.

licherweise als Ober- bzw. Kombinationsschwingung aufzufassende Frequenz bei 800 cm^{-1} mit Sicherheit nur eine Schwingungsfrequenz bei 541 cm^{-1} gefunden worden. Neuere röntgenographische Gitterstrukturuntersuchungen an $AlCl_3$ ergeben aber (KETELAAR)[1]), daß $AlCl_3$ im Gitter zu Zweiermolekülen assoziiert ist, in welchem $AlCl_3$ mit größter Wahrscheinlichkeit deformiert ist (vgl. BRIEGLEB)[2]). HIBBEN[3]) findet in der wässerigen Lösung von $AlCl_3$ mit Sicherheit nur die Frequenzen 541 und die eventuelle Kombinationsschwingungsfrequenz bei 808. Diese Frequenzen sind wohl kaum dem unveränderten $AlCl_3$ zugehörig, da in H_2O ja eine teilweise Hydrolyse ($AlCl_2OH$ usw.) eintritt. In alkoholischen Lösungen findet schon bei Zimmertemperatur allmählich eine Alkoholyse statt (vgl. PERRIER und POUGET)[4]). Es sei denn, daß man bei genügend tiefen Temperaturen untersucht, bei denen diese Reaktion ausgeschlossen ist. Bei solchen Temperaturen ist aber die M.V. $AlCl_3$-Alkohol in überschüssigem Alkohol praktisch unlöslich. Messungen in Benzol und CS_2 oder anderen chemischen indifferenten L.M. sind nicht durchführbar wegen einer zu geringen Löslichkeit, so daß nur Messungen des $AlCl_3$-Dampfes oder der Schmelze (bei hohen Drucken) in Frage kämen.

Bis auf die Linie 534 ist also vorläufig keine RAMAN-Schwingungsfrequenz des $AlCl_3$ mit Sicherheit bekannt[5]). Wir können daher bei den an der M.V. $AlCl_3$-Äthyläther gefundenen Frequenzen $\Delta\nu' < 800$ mit Ausnahme der Linie 534 nicht genau angeben, ob sie veränderte Äthyläther- oder $AlCl_3$-Linien sind. $\Delta\nu' = 310$ ist der Frequenzlage nach wahrscheinlich eine $AlCl_3$-Linie. Bei $\Delta\nu' = 406$, 690 und 625 steht die Zuordnung noch aus. Eventuell entspricht $\Delta\nu' = 406$ der starken Deformationskettenfrequenz $\Delta\nu' = 435$ des reinen Äthers[6]), so daß insgesamt die vier Frequenzen 310, 534, 625 und 690 dem $AlCl_3$ zugehören, wie es der Zahl nach theoretisch zu erwarten ist.

Wie auch die Zuordnung der an der M.V. $AlCl_3$-Äthyläther beobachteten Frequenzen $\Delta\nu' < 800$ cm^{-1} sein mag, auf alle Fälle ist in bezug auf den Äther festzustellen, daß seine Normalschwingungs-

---

[1]) KETELAAR, Z. Kristallogr. **90** (1935) 237. [2]) BRIEGLEB, G., Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart, Enke 1937. [3]) HIBBEN, J. H., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **18** (1932) 532. [4]) PERRIER, G. und POUGET, Zentralbl. **2** (1901) 25. Vgl. auch PFEIFFER, P., Organische Molekülverbindungen. Stuttgart, Encke 1927. [5]) Wobei auch diese Frequenz noch dem Al_2Cl_6-Doppelmolekül zuzuordnen ist. [6]) Ihrer Intensität nach ist sie vielleicht von einer $AlCl_3$-Linie zufällig gleicher Frequenz überlagert.

frequenzen durch die Anlagerung an $AlCl_3$ eine Veränderung erfahren haben (Fig. 5). So tritt die Deformationsfrequenz 435 nicht unverändert wieder auf[1]), ebenso sind im Bereiche der $C \cdot O$- und $C \cdot C$-Valenzfrequenzen $\Delta\nu' = 841$ und 934 auf 823 und 891 erniedrigt. Den drei im reinen Äther bei 1026, 1144, 1286 und 1459 liegenden Frequenzen entsprechen in dem durch die Anlagerung an $AlCl_3$ veränderten Äther

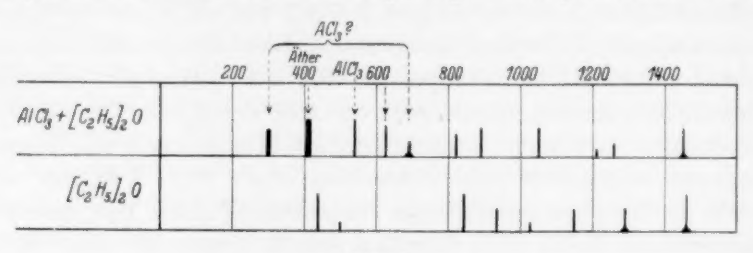


Fig. 5.

die Frequenzen 1054, 1206, 1262 und 1450. Statt der vier starken $\Delta\nu'$-Frequenzen 2867 (8b), 2933 (10) und 2978 (8b)[2]), treten im Raman-Spektrum der $AlCl_3$-Ätherverbindungen nur zwei Frequenzen auf.

Eine mögliche Deutung wäre folgende:

In der Verbindung $AlCl_3-(C_2H_5)_2O$ ist $2\,\delta_{C \cdot H} = 2 \cdot 1450 = 2900$, d. h. die erste Oberschwingung von $\delta_{C \cdot H}$ fällt genau mit der Schwingung 2900 zusammen, während im reinen Äther das nicht der Fall ist ($2\,\delta_{C \cdot H} = 2918$) und somit eine Resonanzaufspaltung von 2900 in 2866 und 2933 eintritt (Fermi, E., Z. Physik **71** (1931) 250). Durch diese zufällig exakte Übereinstimmung von $2\,\delta_{C \cdot H}$ und $\nu_{C \cdot H}$ in der Verbindung wird diese Resonanzaufspaltung (Quasientartung) aufgehoben, so daß an Stelle der zwei Frequenzen 2866 und 2933 des reinen Äthers nur eine gemessen wird.

Die aus dem Raman-Spektrum klar hervorgehenden, nicht unerheblichen Veränderungen im Normalschwingungsspektrum des Äthers, lassen auf eine Beeinflussung der Symmetrie und des Bindungszustandes

[1]) Das Fehlen der schwachen am reinen Äther beobachteten Frequenz $\Delta\nu' = 500$ in der M.V.-Schmelze steht wahrscheinlich mit der geringen Intensität im Zusammenhange, da das Raman-Spektrum der M.V.-Schmelze einen starken kontinuierlichen Untergrund aufweist. [2]) Von den CH-Frequenzen sind beim Äthyläther nur drei diskutiert worden. Dagegen glaubt Bär (vgl. Kohlrausch, K. W. F., Der Smekal-Raman-Effekt, S. 311. Springer 1931) nach Filterversuchen, drei weitere annehmen zu müssen, nämlich 2692, 2730 und 2806. Man erhält diese drei weiteren CH-Frequenzen, wenn man die von e gestreuten Linien 1026, 1144 und 1286 außerdem noch k zuordnet. Uns erscheint jedoch diese Zuordnung nicht genügend gesichert.

im Äther schließen[1]). Diese Feststellung ist vom Standpunkt der katalytischen Wirkung des $AlCl_3$ von Bedeutung. Eine solche Rückwirkung des deformierten Halogenidmoleküls auf die Symmetrie und den Bindungszustand der organischen Molekülkomponente geht besonders deutlich aus den grundlegenden Arbeiten von MEERWEIN und Mitarbeitern[2]) an den Ansolvosäuren und den M.V. des BF_3 mit H_2O, Alkohol usw. hervor. Es hat sich unter anderen z. B. gezeigt, daß bei Anlagerung von H_2O oder Alkoholen an Haloidmoleküle eine Veränderung der OH-Bindung auftritt, der zufolge die Protonenaffinität des Sauerstoffes verringert wird, so daß die M.V. mit Basen Salze bildet. Wegen der großen Bedeutung, die die durch starke Polarisationswirkung seitens polarer Moleküle entstehenden Ansolvoverbindungen und die M.V. des BF_3 für die Katalyse haben, sind systematische RAMAN-spektroskopische Untersuchungen usw. dieser Verbindungen in Angriff genommen.

---

[1]) Wir möchten nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß bei der Deutung der M.V.-Spektren der Nebenvalenzbindungsmechanismus zwischen den M.K. von Wichtigkeit ist. Bei den M.V. des $SnCl_4$ ist ein Elektronenaustausch-Bindungsmechanismus mit Sicherheit auszuschließen ($SnCl_4$ und Äther bzw. Alkohol sind elektronenmäßig abgesättigte Moleküle). Es kommen als Bindungskräfte Dipolanziehungskräfte zwischen den stark polaren $SnCl$-Bindungen und den organischen Dipolmolekülen in Frage, bei gleichzeitiger Überlagerung von quantenmechanischen Störungseffekten zweiter Ordnung. Da bisher mit Sicherheit noch keine RAMAN-linien von Dipol-Dipol-Assoziation gefunden worden sind, so liegt kein Grund vor, ein Teil der in den M.V. gefundenen, im Vergleich zum freien $SnCl_4$ überzähligen RAMAN-Linien womöglich der Dipol-Dipol-Bindung zuschreiben zu wollen. Bei $AlCl_3$-Äther besteht die Möglichkeit einer semipolaren Bindung zwischen Al und O. Eine solche Bindung ist aber aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich (vgl. BRIEGLEB, G., loc. cit., Anm. 1, S. 42). Im Falle einer solchen Elektronenbindung zwischen Al und O bestände dann die Möglichkeit, einen Teil der an der M.V. beobachteten RAMAN-Frequenz im Gebiete $\Delta\nu' < 800$ mit einer solchen neuen Hauptvalenzbindung zwischen Al und O in Zusammenhang zu bringen. Die für Fragen des katalytischen Mechanismus wichtige Feststellung einer relativ starken Veränderung der Bindungen im Äther durch die Anlagerung an $AlCl_3$ bleibt davon unberührt. [2]) MEERWEIN, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 999; **66** (1933) 411. Liebigs Ann. Chem. **455** (1927) 250. MEERWEIN, H. und BURNELEIT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1840. MEERWEIN, H. und PANNWITZ, W., J. prakt. Chem. **141** (1934) 123.

Das Dipolmoment des Schwefeltrioxyds.

Von

A. Smits, N. F. Moerman und **J. C. Pathuis.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 36.)

Es wurde die Dielektrizitätskonstante der Dampfphase des komplexen Stoffes SO_3 bestimmt.

Dabei stellte sich heraus, daß die einfachen SO_3-Moleküle eine ebene Konfiguration besitzen. Die Polymerisation im festen und flüssigen Zustand kann also nicht einer Dipolassoziation zugeschrieben werden.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Komplexität des Schwefeltrioxyds[1]) erschien es uns von Interesse, etwas zu wissen von der Konfiguration des SO_3-Moleküls. Die Dampfphase besteht, wie aus der Dichte hervorgeht, unter normalen Bedingungen fast ausschließlich aus einfachen Molekülen.

Aus den Dampfdruckanomalien, d. h. aus der Abnahme des Dampfdruckes nach partieller Abdestillation und aus der Konstante von Trouton (32.) wurde geschlossen, daß auch die Flüssigkeit sehr deutlich komplex ist, und das Studium des Raman-Effektes hat diesen Schluß bestätigt. Hierbei stellte sich heraus, daß die polymeren Moleküle nicht etwa durch Dipolassoziation aus den einfachen aufgebaut sind, denn es treten völlig neue Raman-Frequenzen auf, die diejenigen des Einzelmoleküls in Größe und Intensität durchaus vergleichbar sind.

Da man nun oft ohne weiteres annimmt, daß die sogenannten anomalen Substanzen alle aus Dipolmolekülen aufgebaut sind, und da andererseits vermutet wurde, daß das SO_3-Molekül eine ebene Konfiguration besitze, haben wir das Dipolmoment der Einzelmoleküle bestimmt. Dazu kamen nur die Messungen am Dampf in Betracht, da das SO_3 mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln reagiert. Es gilt bekanntlich:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) = \frac{4\pi N}{3}\alpha_0 + \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} = (P_E + P_A) + P_M. \quad (1)$$

[1]) Smits, A. und Schoenmaker, P., J. chem. Soc. London **1924**, 2554.

Nun können wir für Gase — weil n dann nur wenig von 1 verschieden ist — schreiben

$$P_E = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{n_\infty^2 - 1}{3} \cdot \frac{M}{d}, \tag{2}$$

so daß bei Vernachlässigung von P_A geschrieben werden kann

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} + \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}. \tag{3}$$

Setzen wir weiter

$$\frac{M}{d} = M \frac{RT}{p} = v, \quad \text{worin} \quad v = a \frac{T}{273\,p} \text{ [1]}$$

und bedenken wir, daß für Gase $\varepsilon = 1$ gesetzt werden kann, dann bekommen wir aus (1)

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} v = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{4}$$

oder

$$(\varepsilon - 1) v = 4\pi N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \tag{5}$$

Schreiben wir diese Gleichung in der Form

$$(\varepsilon - 1)\, v = a + \frac{b}{T}, \quad \text{so ist} \quad a = 4\pi N \alpha_0;$$

$$b = \frac{4\pi N \mu^2}{3k} \quad \text{und} \quad \mu = \sqrt{\left(\frac{3kb}{4\pi N}\right)} = 1{\cdot}10 \cdot 10^{-18} \sqrt{b}.$$

Es ist nun die Gleichung (5) die hier angewandt werden wird.

Wir benutzten den von Kipp & Zonen gelieferten Apparat zur Dipolmessung [2], dessen Beschreibung man in der zitierten Literatur findet. Es war aber nötig einen Gaskondensator zu konstruieren, dessen Kapazität größer war als der beigelieferte, von etwa 10 cm, und der überdies nicht von SO_3 korrodiert werden konnte.

Als Modell diente das System des beigelieferten Kondensators, in dem die Platten aus zwei platinierten gläsernen Zylindern bestanden, die auf kleinem Abstand voneinander gehalten werden. Die Fig. 1 bildet die zuletzt angewandte Form. Die Entfernung der Zylinder B und C betrug nur 0·2 mm. Das Platinieren der großen Oberflächen, besonders der inneren Seite des äußeren Rohres, machte anfänglich große Schwierigkeiten. — Weitere Besonderheiten erkennt man leicht aus der Figur.

---

[1]) Aus praktischem Grunde ist hier $a = 1$ gewählt, weil die Elektronenpolarisation sich dann sehr einfach aus dem Brechungsexponenten, bei 0° und 760 mm Hg berechnen läßt. [2]) Cohen-Henriquez, P., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54** (1935) 327.

In dem Gefäß A, das in einem Thermostaten getaucht war, befand sich flüssiges SO_3. Der Kondensator war im kupfernen Deckel des Dewar-Gefäßes eingeschraubt. Dieses Dewar-Gefäß mit Paraffinöl gefüllt, war als Thermostat eingerichtet (Erhitzungsdraht, Rührer, Thermoregulator). Der Rührer mußte dabei sehr sorgfältig gelagert sein, damit nicht Erschütterungen die Messungen störten. Es gelang in dieser Weise, die Temperatur dieses kleinen Volumens (1 Liter) auch bei 160° auf 0·01° bis 0·02° konstant zu halten.

Alle herausragenden Teile des gläsernen Apparates waren mit isoliertem Kupferdraht umwickelt und elektrisch auf etwa 100° geheizt.

Die Messungen gingen nun so vor sich, daß das Gefäß A mit SO_3 auf 50·00° gebracht wurde. Die Temperatur des Kondensators wurde natürlich höher gewählt. Nun wurde der mit dem Meßkondensator parallel geschaltete Präzisionskondensator eingestellt und dann das Gefäß A schnell in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol eingetaucht. Die Kapazitätsänderung des Meßkondensators wurde dann mittels Verdrehung des Präzisionskondensators kompensiert.

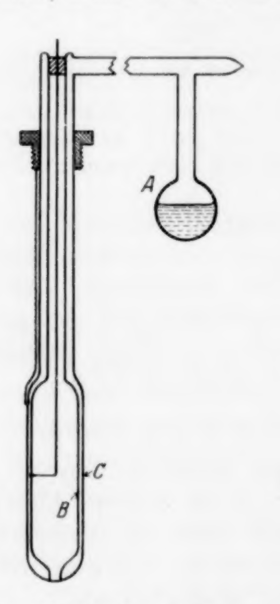


Fig. 1. Meßkondensator mit Vorratsgefäß.

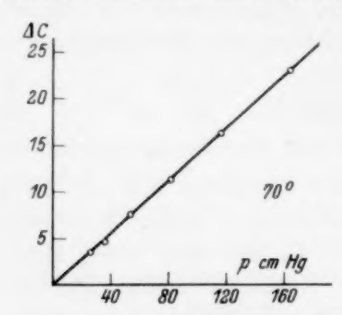


Fig. 2. Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (ΔC) des SO_3 vom Druck (p cm Hg).

Da es denkbar erschien, daß die Genauigkeit der Messungen durch Adsorption beeinträchtigt würde, haben wir zunächst die Kapazitätsänderung als Funktion des Dampfdruckes bestimmt. Es resultierte eine Gerade wie Fig. 2 zeigt, woraus folgt, daß keine merkliche Adsorption stattfindet.

Bei der Eichung des Kondensators, die mit CO, CO_2 und NH_3 (Werte von ZAHN)[1]) vorgenommen wurde, traten eigentümliche Schwierigkeiten auf, worauf wir später zurückzukommen hoffen.

Zur Kontrolle füllten wir zunächst das Gefäß A mit flüssigem SO_2, daß mehrere Male im Hochvakuum entlüftet, destilliert und schließlich über P_2O_5 getrocknet war. Wir arbeiteten dabei aber zwischen den Temperaturen von flüssiger Luft ($p = 0{\cdot}0$) und von schmelzendem Eis ($p = 1{\cdot}526$ Atm.). Die Resultate waren dabei folgende:

Tabelle 1.

T	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^5$	v	$(\varepsilon - 1)\, v \cdot 10^5$
292·0	1281	0·701	898
298·0	1227	0·715	877
313·0	1119	0·751	840
322·0	1074	0·773	830
332·9	1011	0·799	808
343·4	950	0·824	783
353·0	914	0·847	774

Hieraus läßt sich das Dipolmoment des SO_2 zu $1{\cdot}60 \pm 0{\cdot}02\, D$ berechnen, ein Wert, der in guter Übereinstimmung steht mit dem von ZAHN mitgeteilten ($1{\cdot}61\, D$).

Bei SO_3 wurde die Temperatur der Flüssigkeit von $+50{\cdot}00°$ C ($p = 98{\cdot}2$ cm) zu $-80°$ C variiert, wobei es natürlich fest wurde ($p = 0{\cdot}00$ cm). Die Tabelle 2 ergibt die erhaltenen Werte:

Tabelle 2.

T	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^5$ 1 Atm.	v	$(\varepsilon - 1)\, v \cdot 10^5$
353·0	127	1·293	164
363·0	123	1·330	163
373·0	120	1·366	164
383·0	116	1·403	163
393·0	113	1·440	163
403·0	111	1·476	164
413·0	108	1·513	163
423·0	105	1·549	163
433·0	103	1·586	163

$\mu \sim 0$

[1]) ZAHN, C. T., Physic. Rev. **27** (1926) 455. ZAHN, C. T. und MILES, J. B., Physic. Rev. **32** (1928) 497.

In Fig. 3 sind die Resultate aus Tabelle 1 und 2 graphisch dargestellt.

Man sieht, daß der Wert von $(\varepsilon - 1)\,v$ innerhalb der Fehlergrenzen von der Temperatur unabhängig ist, d. h. daß das Dipolmoment des Schwefeltrioxydes gleich Null ist. Weil die Kontrolle dieser Bestimmungen aus dem Wert des Brechungsverhältnisses unsicher schien, da nur eine einzige Bestimmung dieser Größe vorlag[1]) und die Autoren selbst den Wert nicht für ganz sicher ansehen, haben wir das Brechungsverhältnis des Schwefeltrioxyddampfes nochmals selbst bestimmt. — Wir benutzten dazu das JAMIN-LÖWE-Interferometer. Statt der gebräuchlichen Kammer, die für SO_3 nicht in Betracht kam, weil die planparallelen Platten mit Kanadabalsam aufgekittet waren, benutzten wir ein sogenanntes Scheidewandrohr. Das Rohr war 79·40cm lang, die Endflächen wurden sorgfältig flach geschliffen und darauf mit Kitt (aus PbO + Glycerin) die planparallele Platte aufgeklebt. Nachdem der Kitt getrocknet war, wurde das Rohr an beiden Seiten hochevakuiert (10^{-6} mm). Sodann wurde aus einem Vorratsgefäß mit Diaphragmen, das mit der einen Kammer über eine angeschmolzene Kugel verbunden war, in der bekannten Weise eine kleine Menge SO_3 in die Kugel hineindestilliert. Die Kugel und das Vorratsgefäß wurden dann in flüssige Luft eingeführt, und das Vorratsgefäß abgeschmolzen. Die Vergleichskammer blieb dabei hochevakuiert. — Nahmen wir nun die flüssige Luft weg, so bildete das SO_3 in der Kugel allmählich Dampf und das Interferenzstreifensystem wanderte vorbei. Weil der Tripelpunkt der eisartigen Modifikation bei 16·85° liegt, stieg der Druck bis der Tripel-

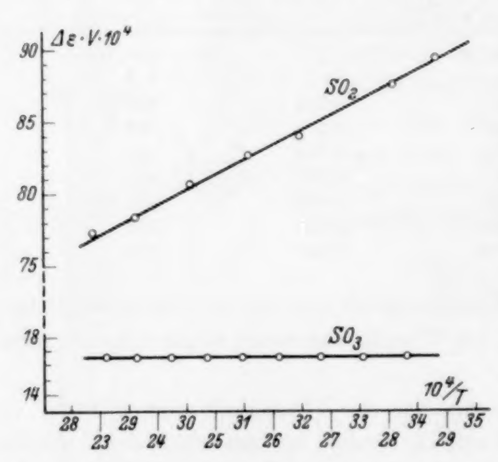


Fig. 3. Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von SO_2 und von SO_3 von der Temperatur.

[1]) CUTHBERTSON, C. und METCALFE, E. P., Proc. Roy. Soc. London (A) 80 (1908) 406.

punktsdruck erreicht war, und blieb dann lange Zeit konstant (auf 15·45 cm). Wir zählten dann die Anzahl der passierten Streifen, indem der Druck von 0 bis zu 15·45 cm anstieg. Es gilt bekanntlich: $n-1=S\lambda/L$, wo S die Anzahl gewanderte Streifen, λ die Wellenlänge des Lichtes, und L die Länge des Rohres bedeutet. — Als Lichtquelle benutzten wir eine Na-Glühkathodenlampe, und eine Hochdruck-Quecksilberlampe von Philips, indem wir aus dem Licht mit drei WRATTEN-Filtern (77 A), die grüne Linie = 5461 isolierten. Wir fanden so:

Tabelle 3.

Lichtquelle	Temperatur des Dampfes in der Kammer in Grad	Anzahl Streifen	
Na_D	22·0	181·2	180·6
Na_D	21·4	179·8	
Hg (λ = 5461)	21·4	194·9	195·4
Hg (λ = 5461)	21·4	195·8	

Hieraus berechnet sich (für 0° und 76 cm)

$$(n-1)_D \cdot 10^6 = 712{\cdot}5$$
$$(n-1)_{5461} \cdot 10^6 = 713{\cdot}2.$$

Wenn man diesen Unterschied als reell betrachtet, so bekommt man nach der Formel von CAUCHY $n_\lambda = n_\infty - c/\lambda^2$ den Wert **706** für $(n_\infty - 1)10^6$.

CUTHBERSON[1]) fand für $(n_D-1)\,10^6 = \mathbf{737}$, doch streuen seine Ergebnisse mehrere Prozente.

Aus den Werten von n_D für Chlorsulfonsäure (der mittels der Formel von LORENTZ-LORENZ auf den Dampf umgerechnet wurde) und Salzsäure berechnet sich für SO_3 $(n_D-1)\,10^6 = \mathbf{705}$. Vergleichen wir nun den Wert $(n_\infty^2-1)\,10^6 = 1412$[2]) mit dem der Totalpolarisation $(\varepsilon-1)\,10^6 = 1630$, so finden wir für den Quotient: 1·15. Falls kein Dipolmoment vorhanden ist, muß, weil n_∞ aus dem Sichtbaren extrapoliert wurde, die Atompolarisation 15% der Elektronenpolarisation betragen.

Das ist ein sehr annehmbarer Wert, denn für mehrere nicht polare Substanzen wurden solche Werte gefunden[3]). Für CO_2, das besonders gut gemessen wurde, ist der Quotient 1·12 [nach den Werten von

[1]) Loc. cit. [2]) $n_\infty = 1 + \Delta$, $n_\infty^2 = 1 + 2\Delta + \Delta^2$ und bei Vernachlässigung von Δ^2 ist also $n_\infty^2 - 1 = 2\Delta$. [3]) WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39.

ZAHN[1]) und STUART[2])], wenn man n_∞ aus dem Sichtbaren extrapoliert. Es ist somit bewiesen, daß das SO_3-Molekül eine ebene Konfiguration besitzt.

Dies entspricht der Erwartung. ZACHARIASEN[3]) bemerkt, daß die Ergebnisse der Röntgenanalyse von Kristallen darauf hinweisen, daß Atomkomplexe mit 3·8 Valenzelektronen eben sind, solche mit 3·8+2 dagegen pyramidal. G. HÄGG[4]) der ebenfalls für SO_3 eine ebene Konfiguration gefordert hat, bemerkt, daß in den ebenen Komplexen das Zentralatom keine, nicht an der Bindung beteiligte Valenzelektronen besitzt. Nach PAULING[5]) muß man allerdings das Flachsein so auffassen, daß z. B. beim NO_3-Ion, das Stickstoffatom sich abwechselnd oberhalb und unterhalb der Fläche der drei Sauerstoffatome befindet.

F. HUND[6]) hat zuerst diese Verhältnisse am Molekül AB_3 diskutiert, und der Fall des Ammoniaks ist wohl am besten studiert. Die Aufspaltung der RAMAN-Frequenz des N-Atoms gegen die Fläche der H-Atome, wurde von AMALDI und PLACZEK[7]) beobachtet. DENNISON und HARDY[8]) konnten die Aufspaltung an sehr vielen Energieniveaus im Ultrarotspektrum verfolgen. Wir wissen daraus, daß im Grundzustand die Aufspaltung $\sim 0{\cdot}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ beträgt, d. h. daß die Resonanzfrequenz $1{\cdot}8 \cdot 10^{10}$ ist. CLEETON und WILLIAMS[9]) konnten zeigen, daß bei dieser Frequenz (ultrakurze Radiowellen), das Ammoniak ein Absorptionsband zeigt.

Das Schwefeltrioxyd schließt sich wahrscheinlich, da es ebenso viele Valenzelektronen enthält, den CO_3^{2-}- und NO_3^--Gruppen an. CLEMENS SCHÄFER und MATOSSI[10]) fanden bei einigen Carbonaten eine deutliche Aufspaltung der Reflexionsmaxima bei 14 und 7 μ. Bei diesem letzten Band beträgt die Aufspaltung $60\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Betrachten wir nun die RAMAN-Spektra der Nitrate und Carbonate in Zusammenhang mit dem des SO_3, so sehen wir, daß das Spektrum der Carbonate im wesentlichen aus einer Linie bei $1060\ \mathrm{cm}^{-1}$

---

1) ZAHN, C. T., Physic. Rev. **27** (1926) 455. 2) STUART, H. A., Z. Physik **47** (1928) 457. 3) ZACHARIASEN, W. H., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2123. 4) HÄGG, G., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 199. 5) PAULING, L., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1367. 6) HUND, F., Z. Physik **43** (1927) 805. 7) AMALDI, E. und PLACZEK, G., Z. Physik **81** (1933) 259. 8) DENNISON, D. M. und HARDY, J. D., Physic. Rev. **39** (1932) 938. 9) CLEETON, C. E. und WILLIAMS, N. H., Physic. Rev. **45** (1934) 234. 10) SCHÄFER, CL., MATOSI, F. und DANE, F., Z. Physik **45** (1927) 493.

besteht. Die Nitrate ergeben eine starke Linie bei 1050 und zwei schwächere bei 725 und 1370 cm^{-1}. Das RAMAN-Spektrum des SO_3 enthält ebenfalls drei Linien n. l. 534, 1068 und 1390.

Es ist auffallend, daß die Frequenz der symmetrischen Kontraktion (± 1060) in den drei Komplexen fast genau denselben Wert hat.

Die Linie 1390 korrespondiert mit dem Reflexionsband der Carbonate bei 7 μ. Sie ist in der Tat genau so wie diese in eine stärkere von größerer, und eine schwächere von kleinerer Frequenz aufgespalten. Die Aufspaltung beträgt etwa 30 cm^{-1}. Wenn wir nun die Frequenz 1390 als die Bewegung des Zentralatoms gegen die Fläche der drei anderen Atome zuordnen (was allerdings nicht einwandfrei ist, weil VENKATESWARAN[1]) den Depolarisationsgrad dieser Linie zu 0·8 bestimmt hat), so können wir die Aufspaltung des Energieniveaus im Grundzustand auf 15 cm^{-1} schätzen. Was bedeuten diese Tatsachen für das Dipolmoment? Das Ammoniak hat bekanntlich ein großes Dipolmoment, das Schwefeltrioxyd dagegen zeigt ein Dipolmoment null. Nun wissen wir, daß auch das Ammoniak eine Resonanzfrequenz von $1{\cdot}8 \cdot 10^{10}$ besitzt, d. h. daß das Molekül $1{\cdot}8 \cdot 10$mal pro Sekunde in eine Spiegelbildkonfiguration übergeht, wobei das Dipolmoment natürlich das Vorzeichen wechselt.

PAULING hat bewiesen, daß nur die Moleküle die sich im Grundzustand der Rotation befinden, sich in einem elektrischen Feld richten können. Um nun eine Einsicht in die Größe der Geschwindigkeit zu bekommen, mit der die Dipole sich in der Richtung des Feldes drehen, betrachten wir die Formel für die Energieniveaus des symmetrischen Kreisels:

$$E = \frac{h^2 j (j+1)}{8 \pi^2 A} = B j (j+1).$$

Nun wissen wir, das beim Übergang von $j=1$ zu $j=0$ eine Strahlung mit der Frequenz $h\nu_1 = 2B$ emittiert wird. Dieser Wert von ν_1, den wir aus dem Ultrarot- oder RAMAN-Spektrum finden können, ist bekanntlich gleich der Umdrehungsfrequenz der Dipole im ersten angeregten Zustand. Das Trägheitsmoment des Ammoniakmoleküls wurde zu $2{\cdot}78 \cdot 10^{-40}$ g/cm² bestimmt. Daraus folgt für ν_1 der Wert $60 \cdot 10^{10}$. Da nun die Resonanzfrequenz des Ammoniaks $2 \cdot 10^{10}$ beträgt, sieht man sofort ein, daß die Einstellung des Dipols in diesem Fall durch das relativ langsame Hin- und Herpendeln nicht gestört wird.

---

1) VENKATESWARAN, S., Philos. Mag. (7) 15 (1933) 263.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Schwefeltrioxyd. Das Trägheitsmoment ist nicht bekannt, aber es wird doch sicher nicht weit von $150 \cdot 10^{-40}$ g/cm² entfernt sein. Die Umdrehungsfrequenz der Dipole läßt sich somit auf $1 \cdot 10^{10}$ abschätzen. Die Pendelfrequenz aber beträgt in diesem Fall etwa $45 \cdot 10^{10}$.

Das Schwefeltrioxyd hat somit praktisch kein permanentes Dipolmoment, denn ehe das Molekül die Zeit hat sich nennenswert zu drehen, ist das Dipolmoment schon wieder umgekehrt und wirkt die Kraft wieder in umgekehrter Richtung.

Über die wahre Konfiguration der Moleküle können also in Fällen, wie dem vorliegenden, die Messungen des Dipolmoments keinen Aufschluß geben, und die Frage, ob ein Molekül „wirklich flach" ist oder pyramidal mit sehr großer Pendelfrequenz, wird sich nur spektrographisch lösen lassen, zumal da auch die Röntgenanalyse z. B. von Carbonaten und Nitraten, darüber wahrscheinlich vorläufig nur wenig aussagen kann.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. 1. Dezember 1936.

Innere Umsetzungen im System SO_3. II.

Von

A. Smits und **N. F. Moerman.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 12. 36.)

1. Es wurde nochmals die Dampfdruckkurve der reinen niedrig schmelzenden β-Form des SO_3 und auch der flüssigen Phase, beide in innerem Gleichgewicht, bestimmt. Außer im höchsten Sublimationspunkt bei 30·3° wurde eine völlige Übereinstimmung mit den früheren Bestimmungen gefunden. Der Tripelpunkt liegt bei 31·5° und 375·5 mm Hg.

2. Wenn die Temperatur auf über 31·5° gestiegen war, und Punkte der Dampfdruckkurve von flüssigem SO_3 gefunden wurden, war der größte Teil der β-Form noch fest, was bei raschem Arbeiten selbst noch bei 60° der Fall war. Die β-Form schmilzt aber nicht immer über ein Temperaturgebiet, denn in einem Bad von 32° war die Masse nach zweimal 24 Stunden vollständig geschmolzen. Das Resultat hängt hier sehr stark von der Geschwindigkeit ab, mit der man arbeitete.

3. Der Dampfdruck wird beherrscht von einem sehr kleinen Teil des festen Stoffes, der sich ins innere Gleichgewicht gesetzt hat und bei 31·5° schmilzt.

4. Es stellte sich heraus, daß die sogenannte kolloidale Form von SO_3 nichts anderes ist als flüssiges SO_3 mit einer sehr kleinen Menge darin schwebender Fasern von der α-Form.

5. Aus der Sublimationskurve der β-Form berechnet sich $q_{sg} = -13{\cdot}5$ kcal/Mol und für die Verdampfungswärme der Flüssigkeit $q_{LG_{30^\circ}} = -10{\cdot}6$ kcal/Mol, so daß die Schmelzwärme $q_{sL} = -2{\cdot}9$ kcal/Mol ist.

6. Ebenso wie bei der α-Form gelang es die β-Form durch partielle Abdestillation zu stören, so daß eine Masse mit zu niedrigem Dampfdruck zurückblieb. Der Dampfdruck nahm mit der Zeit wieder zu und der Verlauf war der einer Hyperbel, gerade wie bei der α-Form gefunden war.

7. Es wurde die Lösungswärme der bei verschiedenen Temperaturen erstarrten Präparate der β-Form in Schwefelsäure von 83·5 Gewichtsproz. bestimmt, und es stellte sich heraus, daß diese Wärme in sehr eigentümlicher Weise von der Erstarrungstemperatur abhängig ist. Das Präparat, das 2° unterhalb des unären Schmelzpunktes, also bei 29·6° kristallisiert war, gab eine Lösungswärme von 15·4 kcal/Mol, indem die Lösungswärme der Flüssigkeit 18·3 kcal/Mol betrug, woraus eine Schmelzwärme von −2·9 kcal/Mol folgt, während sich aus der Dampfdruckkurve (siehe oben) vollkommen denselben Wert ergab. Die Präparate, die bei niedrigeren Temperaturen erstarrt waren, zeigten nach Erstarrung in dem Temperaturgebiet 28° bis 27°, eine starke Zunahme der Lösungswärme. Nach Erstarrung bei Temperaturen unterhalb 26° wurde ein Wert gefunden, der praktisch mit der Lösungswärme der Flüssigkeit übereinstimmt. Es wird die Richtung angegeben, in der die Lösung dieses Verhaltens zu suchen ist. Schließlich wird die Wahl der Pseudokomponente, das Bild des inneren Gleichgewichtes und die Struktur der polymeren Moleküle besprochen.

1. In der letzten Abhandlung[1]) über dieses Thema wurden die Resultate der Fortsetzung unserer Untersuchungen der hochschmelzenden asbestartigen α-Form des SO_3 veröffentlicht, und jetzt wollen wir unsere Ergebnisse mitteilen, die wir bei dem näheren Studium der niedrigschmelzenden asbestartigen β-Form erhielten[2]).

In 1926[3]) wurde schon mitgeteilt, daß das SO_3-Präparat, welches wir, durch die freundlichen Bemühungen von Herrn Dr. HOFFMANN[4]), von der Firma Kahlbaum erhielten, sich in einer Glaskugel mit Diaphragma befand. Diese Präparate wurden vor dem Gebrauch auf ihre Reinheit geprüft, und nur dann benützt, wenn sie vollkommen frei von SO_2 waren.

Es wurde damals schon darauf hingewiesen, daß sich herausstellte, daß ungefähr $^3/_4$ dieses Präparates aus der niedrig schmelzenden asbestartigen β-Form bestand. Wenn ein Teil des Inhalts auf die schon früher beschriebene Weise in einem Dampfdruckapparat hinüber destilliert wurde, erstarrte bei Zimmertemperatur scheinbar Alles, aber die Dampfdruckkurve war derjenigen vom flüssigem SO_3 gleich, woraus folgte, daß auch noch flüssiges SO_3 vorhanden war. Wurde dann darauf sehr vorsichtig ein Teil abdestilliert, so wurde eine andere Dampfdruckkurve gefunden, der bei Steigerung und bei Erniedrigung der Temperatur gemessen, dieselbe Lage hatte.

Diese Dampfdruckkurve ist die der reinen β-Form in innerem Gleichgewicht. Hierin liegt ein deutlicher Unterschied gegenüber der α-Form, weil bei dieser Form jeder Punkt der Dampfdruckkurve nur durch Extrapolation der Druckzeitkurve bestimmt werden konnte, während bei Abkühlung des Dampfes immer metastabile Zustände auftraten. Bei Schmelzung der β-Form stellte sich heraus, daß der Dampfdruckkurve der erhaltenen Flüssigkeit vollkommen dieselbe war wie die nach Schmelzung der eisartigen γ-Form oder nach Schmelzung der α-Form und Abkühlung der gebildeten Flüssigkeit gefunden wurde. Dies bewies, daß die drei untersuchten Formen dieselbe große Reinheit besaßen. In Zusammenhang hiermit sei noch folgendes bemerkt:

Es wurde schon früher erwähnt[5]), daß es sehr schwierig ist, die β-Form aus mit P_2O_5 intensiv getrocknetem gasförmigen SO_3

---

[1]) Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 369. [2]) Siehe J. chem. Soc. London **1924**, 2554; **1926**, 1108, 1603. [3]) loc. cit. 1926. [4]) In der Abhandlung Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 35 wurde aus Versehen Dr. KAUFMANN statt Dr. HOFFMANN geschrieben. [5]) J. chem. Soc. London **1926**, 1112.

zu bereiten, während sie meistens ziemlich leicht durch vorsichtige Destillation des reinen Kahlbaum-Präparates hergestellt werden kann.

Der SO_3-Dampf, aus dem die β-Form sich unter diesem Umstand bildet, ist allerdings sehr trocken, aber der Trocknungsgrad ist doch kleiner als nach intensiver Trocknung mittels P_2O_5. So lag die Vermutung nahe, daß eine äußerst geringe Spur Wasserdampf die Bildung der β-Form begünstigt. Das dies wirklich so ist, konnten wir leicht zeigen. Wenn die Bereitung der β-Form bei Destillation des reinen Handelspräparats im Vakuum Schwierigkeiten bot, ließen wir vorsichtig Sauerstoff herein, der beim Hindurchstreichen von zwei mit reinem P_2O_5 gefüllten etwa 1 m langen vertikal gestellten Rohren getrocknet war. Obwohl dieser Sauerstoff höchstens noch 0·25 mg Wasser pro 10000 Liter erhält[1]), war sein Hereinlassen bei sofortigem Wiederauspumpen bei Zimmertemperatur schon genügend, um die Bildung der β-Form schnell hervorzurufen.

Dies Verhalten hat ganz falsche Vorstellungen geweckt. So kamen R. Grau und W. A. Roth[2]) zu der Auffassung, daß es oberhalb 16·8° wahrscheinlich gar kein einheitliches festes Schwefeltrioxyd gibt, sondern eine ununterbrochene Reihe von Hydraten bis zur absoluten Schwefelsäure. Eins ihrer Argumente ist, daß alle festen Zustände des SO_3, ausgenommen der eisartige, über ein großes Temperaturgebiet schmelzen.

2. Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen haben wir zunächst den Dampfdruck der niedrig schmelzenden asbestartigen β-Form von SO_3 möglichst genau bestimmt, und es stellte sich heraus, daß diese Kurve vollkommen mit der früheren, von Smits und Schoenmaker[3]) gefundenen zusammenfiel, ausgenommen nur der höchste Punkt bei 30·3°.

Auch die Dampfdrucklinie der Flüssigkeit wurde neu bestimmt, und in völliger Übereinstimmung mit den früheren Bestimmungen von Smits und Schoenmaker gefunden. Die hier folgende Tabelle enthält unsere Ergebnisse.

Bei graphischer Darstellung von $\log P$ als Funktion von $1/T$ wurden, wie Fig. 1 zeigt, zwei vollkommen gerade Linien erhalten, die sich bei 31·5° und 375·5 mm Hg schnitten. Wenn man diese Bestimmungen ausführt, beobachtet man eine merkwürdige Erscheinung,

[1]) Morley, E. W., Amer. J. Sci. **20** (1885) 140; **34** (1887) 199. [2]) Grau, R. und Roth, W. A., Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 173. [3]) Smits und Schoenmaker, loc. cit.

Tabelle 1.

Temperatur ° C. . .	15·70	20·35	21·05	21·38	23·00	24·72	25·00
Druck cm *Hg*. . . .	11·08	16·31	17·15	17·55	19·88	22·88	23·20
Temperatur ° C. . .	25·25	27·00	27·45	27·90	29·80	30·45	30·90
Druck cm *Hg*. . , .	23·66	27·15	28·12	29·00	33·40	34·85	36·00

die darin besteht, daß, wenn die Temperatur oberhalb 31·5° gestiegen ist und Punkte der Dampfdruckkurve des flüssigen SO_3 gefunden werden, der größte Teil des Stoffes noch fest ist, was auch noch bei 44°, und bei schnellem Arbeiten selbst bei 60° der Fall war. Auch dieses Verhalten ist sehr irreführend, denn man ist natürlich geneigt, daraus zu schließen, daß die β-Form immer über ein Temperaturgebiet schmilzt. Das ist aber nicht der Fall, denn wenn man die Masse z. B. bei 20° wieder völlig erstarren läßt und den Dampfdruckapparat dann in ein Bad von 32·0° stellt, dann ist die Masse nach zweimal 24 Stunden vollständig geschmolzen. Das Resultat hängt also von der Geschwindigkeit, womit man arbeitet, ab. Der Dampfdruck wird beherrscht von einem sehr kleinen Teil der festen Phase, der sich in innerem Gleichgewicht gestellt hat und bei 31·5° schmilzt.

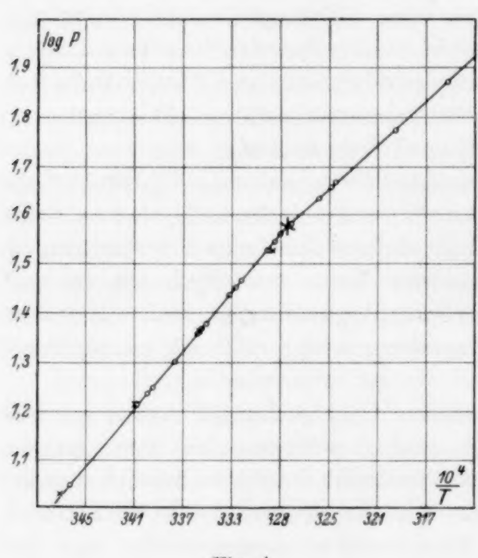


Fig. 1.

3. Es gibt noch eine andere Erscheinung, welche die Forscher irregeführt hat. Grau und Roth[1]) meinen, daß auch noch ein vaselinartiger Zustand besteht, den Oddo[2]) einer kolloidalen Form von SO_3 mit sehr hohem Molekulargewicht zugeschrieben hat. Marignac[3]) aber hatte mehr recht, als er sagte, daß dieser Zustand der wasser-

[1]) Grau und Roth, loc. cit. [2]) Oddo, Gazz. chim. Ital. (II) **31** (1901) 158. [3]) Marignac, Arch. Sci. physiques nat. (2) **58** (1877) 228.

getränkten Baumwolle ähnlich sieht. Wir fanden nämlich, daß wenn das Gefäß mit der sogenannten vaselinartigen Form kräftig geschüttelt wurde, sich herausstellte, daß die Masse aus flüssigem SO_3 mit einigen darin schwebenden Fasern von der α-Form bestand. Die Menge dieser Fasern war so gering, daß sie praktisch vollkommen zu vernachlässigen war und doch gab diese kleine Quantität der Flüssigkeit vor dem Schütteln das obengenannte merkwürdige Aussehen, das einige Zeit nach dem Schütteln wieder zurückkehrte. Es handelt sich hier um eine sehr langsam verlaufende Kristallisation, wobei sich aus der Flüssigkeit die hochschmelzende stabile asbestartige α-Form bildet.

Auch diese letzte scheinbare Schwierigkeit hat also eine einfache Erklärung gefunden.

4. In der letzten Abhandlung haben wir schon auf die merkwürdige und doch leicht verständliche Erscheinung hingewiesen, daß wenn der Dampfdruck der gestörten α-Form, nach längerer Zeit bei z. B. 30°, den Dampfdruck dieser Form in innerem Gleichgewicht praktisch erreicht hatte, aus der Lösungwärme in konzentrierter Schwefelsäure folgte, daß nur ein sehr kleiner Teil der α-Form sich in innerem Gleichgewichtszustand befand, und daß also diese kleine Fraktion den Dampfdruck beherrschte. Wir werden sehen, daß vollkommen dieselbe Erscheinung auch bei der β-Form auftritt.

Zunächst sei hier aber noch erwähnt, daß die Verdampfung und Kondensation der β-Form vollkommen reversibel sind, d. h. daß man von höherer Temperatur nach niedriger Temperatur messend, und umgekehrt, vollkommen dieselbe Sublimationskurve findet, und daß das heterogene Gleichgewicht sich momentan einstellt. Für die Sublimationswärme berchnet sich aus dieser Kurve $q_{SG} = -13{\cdot}5$ kcal/Mol und für die Verdampfungswärme der Flüssigkeit in demselben Temperaturgebiet $q_{LG_{30°}} = -10{\cdot}6$ kcal/Mol. Die Schmelzwärme ist also $q_{SL} = -2{\cdot}9$ kcal/Mol. Früher wurde ebenfalls $2{\cdot}9$ kcal/Mol gefunden, so daß die erhaltenen Werte eine vollständige Übereinstimmung zeigen.

Es war eine interessante Aufgabe, zu untersuchen, ob es möglich ist, die β-Form durch partielle Abdestillation zu stören, so daß, ebenso wie das bei der α-Form so schön gelingt, eine Masse mit zu niedrigem Dampfdruck zurückbleibt. Oberflächlich betrachtet, würde man sagen, daß es zwecklos ist, diese Versuche auszuführen, weil doch gefunden war, daß die Dampfdrucke der β-Form vollkommen reversibel gefunden sind. Aber unsere neue Erfahrung mit der β-Form,

d. h. die Tatsache, daß der feste Stoff selbst bei einer Temperatur, 20° oberhalb der Temperatur seines unären Schmelzgleichgewichtes nur sehr langsam schmilzt, beweist, daß der größte Teil ziemlich stark gestört war. Neben einem gestörten Teil ist also ein kleiner Teil vorhanden, der in innerem Gleichgewicht ist. Auf die Oberfläche des gestörten Teiles mit dem niedrigen Dampfdruck wird sich ein wenig von der β-Form im inneren Gleichgewicht absetzen, und der Dampfdruck im Gefäß wird der Dampfdruck der β-Form in innerem Gleichgewicht sein, obwohl der größte Teil gestört ist und einen abnormal niedrigen Dampfdruck besitzt. Der Dampfdruck wird also durch den kleinen Teil, der sich in innerem Gleichgewicht befindet, beherrscht. Wird nun ein Teil abdestilliert und gelingt es

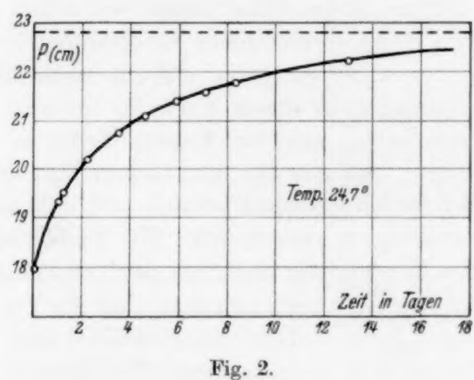


Fig. 2.

dabei, den ganzen Inhalt zu stören, so daß auch der Teil der zuvor in innerem Gleichgewicht war, jetzt gestört ist, so wird ein Rest mit zu niedrigem Dampfdruck zurückbleiben.

Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es in der Tat, dies zu realisieren. Der Dampfdruck des Restes war sehr deutlich erniedrigt, und nahm mit der Zeit wieder zu. Bei graphischer Darstellung des Dampfdruckes als Funktion der Zeit erhielten wir, genau wie bei der α-Form eine Hyperbel, wie untenstehende Fig. 2 zeigt.

5. Nach Erhalt dieses Resultates war es sehr erwünscht, ebenso wie wir das für die verschiedenen Zustände der α-Form machten, die Lösungswärmen verschiedener Zustände der β-Form in konzentrierter Schwefelsäure zu bestimmen, und diese Größen mit der Mischungswärme vom flüssigen SO_3 mit einer sehr großen Quantität derselben Schwefelsäure, zu vergleichen.

Bevor wir unsere Resultate mitteilen, sei noch erwähnt, daß GRAU und ROTH die Lösungswärme von der β-Form und von flüssigem SO_3 in Wasser bestimmten. Dieses hat den Nachteil, daß die Lösungswärme dann sehr groß ist, und man also eine kleine Größe als Differenz zwischen zwei großen Werten bestimmen muß. Außerdem muß man auf eine bestimmte Endkonzentration an H_2SO_4 umrechnen, was beim Gebrauch von konzentrierter Schwefelsäure nicht nötig ist, weil hier die bei dem Versuch auftretende Konzentrationsänderung vernachlässigt werden kann. Schließlich löst man in der Technik auch nicht SO_3-Nebel in Wasser auf, weil die Asbestformen dann nicht rasch genug absorbiert werden.

Genannte Forscher fanden folgendes:

Lösungswärme der β-Form = 40·3 ± 0·4 kcal/Mol

und Lösungswärme der Flüssigkeit = 41·18 ± 0·02 kcal/Mol.

Hieraus ergibt sich eine Schmelzwärme von 0·9 ± 0·4 kcal/Mol, während aus der Sublimationskurve der β-Form und der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit $q_{SL} = -2{\cdot}9$ kcal/Mol folgt, ein Wert, der mehr als dreimal so groß ist.

Bei unserer ersten Bestimmung der Lösungswärme der β-Form und dem flüssigen SO_3 in Schwefelsäure von 83·5% H_2SO_4 erhielten wir das folgende sehr eigentümliche Resultat:

Lösungswärme der β-Form = 18·32 kcal/Mol

und Lösungswärme der Flüssigkeit = 18·32 kcal/Mol.

Hieraus folgt eine Schmelzwärme = Null, woraus also mit großer Deutlichkeit folgt, daß es noch einen Einfluß gibt, dem wir noch nicht Rechnung trugen. Die β-Form ist, wie sich aus dem Verhalten beim Schmelzen ergibt, eine sehr träge Form, und deshalb schien es uns wahrscheinlich, daß das innere Gleichgewicht in der festen Phase sich bei der Erstarrung nicht oder nur teilweise einstellen wird, und wenn dem so ist, so erhält man bei der Erstarrung hauptsächlich eine Mischkristallphase oder eine Reihe von Mischkristallphasen, deren mittlere Zusammensetzung von der Temperatur, bei der die Erstarrung stattgefunden hat, abhängen wird. Um dies zu prüfen, ließen wir die Erstarrung in einem Thermostat bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. Wir erhielten auf diese Weise verschiedene Präparate, wovon kurze Zeit nach ihrer Bereitung die Lösungswärme bestimmt wurde, mit dem folgenden merkwürdigen Resultat:

Tabelle 2.

Kristallisationstemperatur in ° C	Lösungswärme der β-Form	Mischungswärme von flüssigem SO_3
	in Schwefelsäure von 83·5 % in kcal/Mol	
29·6	15·4	18·32
29·4	15·4	18·31
27·9	15·7	
27·4	16·2	
27·2	18·0	
25·3	18·3	
22·0	18·22	
19·7	18·32	
19·0	18·31	

Wenn wir dieses Resultat graphisch darstellen, so erhalten wir die in Fig. 3 gegebene Kurve.

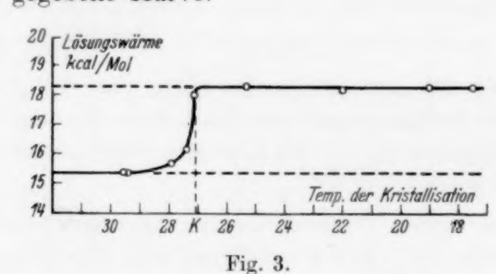


Fig. 3.

Wir sehen, daß der Lösungswärme des Präparats, das nur 2° unterhalb des unären Schmelzpunktes der β-Form kristallisiert ist, eine Lösungswärme gibt von 15·4 kcal/Mol, indem die Lösungswärme von der Flüssigkeit 18·3 kcal/Mol war, woraus eine Schmelzwärme von $-2·9$ kcal/Mol folgt, während sich aus den Dampfdruckkurven nach der Gleichung von Clapeyron ebenfalls der Wert $-2·9$ kcal/Mol ergab: eine schöne Übereinstimmung. Untersucht man aber Präparate, die bei niedriger Temperatur erstarrt sind, dann ergibt sich, daß in dem Temperaturgebiet zwischen 28° bis 27° eine starke Steigung der Lösungswärme eintritt, und daß nach Erstarrung bei Temperaturen unterhalb 26° ein Wert gefunden wird, der praktisch der Lösungswärme der Flüssigkeit gleich ist. Unser erstes Präparat hatten wir bei Zimmertemperatur erstarren lassen, und das Resultat ist also mit dem unserer systematischen Untersuchungen in guter Übereinstimmung.

6. Wie erklärt sich nun die eigentümliche Tatsache, daß die Schmelzwärme der β-Form in der hier gefundenen Weise von der

Kristallisationstemperatur abhängt? Bei der Erstarrung eines sogenannten einfachen Stoffes haben wir bei unärem Verhalten mit zwei Prozessen zu tun, nämlich mit der Abscheidung einer festen Phase aus einer unterkühlten Flüssigkeit und zweitens mit einer inneren Umwandlung in beiden Phasen in der Richtung des inneren Gleichgewichtes.

Bekanntlich nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit von dem unären Schmelzpunkt nach niedrigen Temperaturen anfänglich zu, erreicht einen Maximalwert und nimmt darauf wieder ab. Was die Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichtes anbelangt, so nimmt diese in jeder Phase bei Temperaturerniedrigung ab. Stellen wir nun in derselben Figur, erstens die Kurve für die Kristallisationsgeschwindigkeit als Funktion des Unterkühlungsgrades der Flüssigkeit, und zweitens die Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichtes in der Flüssigkeit als Funktion der Temperatur dar und bedenken wir dabei, daß diese letzte Geschwindigkeit bei trägen Stoffen relativ klein ist, so bekommen wir eine Darstellung, die sehr schematisch in Fig. 4[1]) angegeben ist. Man sieht hieraus, daß es dann einen Schnittpunkt N gibt, bei dem die Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichtes und der Kristallisation gleich groß sind, während links von diesem Punkt, also bei geringerem Unterkühlungsgrad, die Einstellung des inneren Gleichgewichtes rascher als die Kristallisation ist und rechts von dem Punkt N das umgekehrte stattfindet. Aus diesem Grund kann man hier etwas Besonderes erwarten. Bei einer Badtemperatur oberhalb, also links des Punktes K kann das innere Gleichgewicht in der Flüssigkeit sich während der Erstarrung aufrechterhalten. Wenn nun die Temperatur des Bades nur wenig unterhalb der unären Erstarrungstemperatur liegt, so wird, auch wenn die Flüssigkeit sich nur langsam ins innere

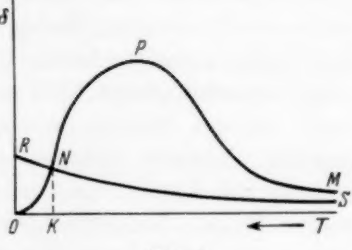


Fig. 4.

[1]) Es muß hier bemerkt werden, daß man hier eigentlich auch noch mit der Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichtes in der festen Phase zu tun hat. Wenn aber die Flüssigkeit bei der Erstarrung im inneren Gleichgewicht bleibt, und die Temperatur des Bades nur wenig von der unären Erstarrungstemperatur abweicht, so wird die abgeschiedene feste Phase jedenfalls praktisch die Zusammensetzung des inneren Gleichgewichtes besitzen.

Gleichgewicht setzt, die feste Phase die Zusammensetzung des inneren Gleichgewichtes besitzen. Bei einer Badtemperatur rechts von K, also bei einem größeren Unterkühlungsgrad, wird die Abscheidung der festen Phase aber so rasch stattfinden, daß die Einstellung des inneren Gleichgewichtes in der Flüssigkeit damit nicht gleichen Schritt halten kann, so daß dann ein binäres Verhalten auftritt. Wenn man für die hier uns interessierenden Temperaturen die V,X-Figuren ableitet, so sieht man, daß, wenn man die Badtemperatur immer etwas tiefer wählt, statt des unären Gleichgewichtes zwischen einer festen Phase und einer Dampfphase, beide in innerem Gleichgewicht, sukzessiv ein Dreiphasengleichgewicht zwischen einer Mischkristallphase, Flüssigkeit und Dampf, nachher ein Zweiphasengleichgewicht zwischen einer Mischkristallphase und Dampf und schließlich wieder ein Dreiphasengleichgewicht zwischen zwei Mischkristallphasen und Dampf auftreten kann. Daß die Lösungswärme sich dabei ändern wird, ist evident und, daß schließlich eine Lösungswärme gefunden wird, die der Mischungswärme der Flüssigkeit in innerem Gleichgewicht praktisch gleich ist, muß wohl der geänderten Zusammensetzung der festen Phase oder der Totalzusammensetzung der zwei festen Phasen bezüglich der Zusammensetzung der Flüssigkeit in innerem Gleichgewicht zugeschrieben werden.

Hierbei muß aber bemerkt werden, daß wenn noch eine geringe Menge Flüssigkeit da ist, diese sich, ungestört durch die anderen Phasen, ins innere Gleichgewicht setzt. Der Dampfdruck ist dann infolgedessen der Dampfdruck dieser Flüssigkeit. Ist keine Flüssigkeit da, so bekommt man etwas Ähnliches, weil immer ein sehr kleiner Teil der festen Masse sich ins innere Gleichgewicht setzt; dieser kleine Teil beherrscht den Dampfdruck, indem beinah die ganze feste Masse nicht in innerem Gleichgewicht steht und einen kleineren Dampfdruck besitzt. Wie oben schon bemerkt, kann man durch diesen Umstand bei einem Präparat mit normalem Dampfdruck eine stark abweichende Lösungswärme bekommen.

7. Schließlich möchten wir noch etwas über die Pseudokomponenten des Systems SO_3 bemerken. Dieses System besteht wahrscheinlich aus mehr als drei Pseudokomponenten, weil es aber gelang, die gefundenen Erscheinungen bei Annahme von zwei Pseudokomponenten zu erklären, bedienten wir uns einfachheitshalber einer pseudobinären Darstellung. Über die Art der Pseudokomponenten ließ sich wenig aussagen, und es mußte daher dahin gestellt bleiben,

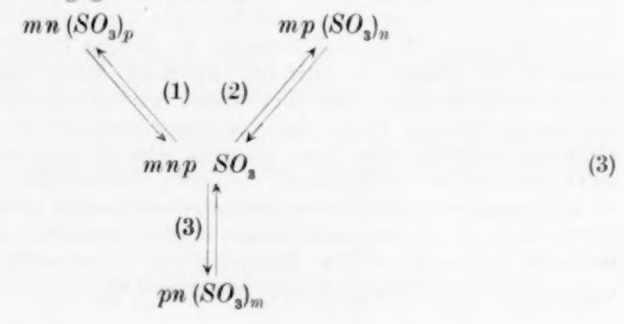
ob man es hier mit Polymeren oder mit Isomeren zu tun hat, obwohl das Erste wohl am wahrscheinlichsten war. Wie aus unseren früheren Untersuchungen folgt, kommen im System SO_3 wahrscheinlich drei Verbindungen vor, und jede Modifikation des SO_3 muß ein Mischkristall einer der drei Verbindungen in innerem Gleichgewicht sein. Was die eisartige Modifikation anbelangt, so ist dies schon experimentell bewiesen, und es konnte selbst gezeigt werden, daß dieser Mischkristall ein wenig mehr von der Pseudokomponente SO_3 enthält, als mit der Zusammensetzung der Verbindung übereinstimmt. Weiter folgte aus den experimentellen Ergebnissen, daß die Verbindung sich deutlich in der flüssigen Phase dissoziiert. Wenn wir vorläufig noch an der Annahme von zwei Pseudokomponenten festhalten, so müssen wir SO_3 als erste und das höchste Polymer $(SO_3)_p$ als zweite Pseudokomponente betrachten. Stellen wir dann weiter die zwei anderen polymeren Verbindungen vor durch $(SO_3)_n$ und $(SO_3)_m$, wobei $p > n > m$, so läßt sich das totale innere Gleichgewicht auf folgende Weise angeben:

$$(SO_3)_p \begin{array}{l} \rightleftarrows (SO_3)_n + (p-n)\,SO_3 \\ \rightleftarrows (SO_4)_m + (p-m)\,SO_3 \end{array} \tag{1}$$

und bei direktem Gleichgewicht zwischen $(SO_3)_n$ und $(SO_3)_m$ bekommen wir dann noch dazu die innere Umsetzung:

$$(SO_3)_n \rightleftarrows (SO_3)_m + (n-m)\,SO_3. \tag{2}$$

Diese Vorstellungsweise hat aber die Schwierigkeit, daß die Konzentrationsverhältnisse zwischen SO_3 und den polymeren Verbindungen an bestimmte Gleichungen gebunden sind. Diese Schwierigkeit entfällt, wenn wir, was rationeller ist, auch die Verbindungen $(SO_3)_m$ und $(SO_3)_n$ als Pseudokomponenten auffassen. Das System ist dann pseudoquaternär und das innere Gleichgewicht kann in diesem Fall in folgender Weise angegeben werden:



(3)

Dabei können die Verbindungen je zwei und zwei auch noch direkt miteinander in innerem Gleichgewicht sein; das ist hier aber nicht angegeben.

In der eisartigen Form würde das innere Gleichgewicht sowohl in der Voraussetzung (1) als in (3) stark auf der Seite von $(SO_3)_m + SO_3$ liegen und die feste Phase ist also reicher an SO_3, als sie mit der Verbindung $(SO_3)_m$ übereinstimmt, was tatsächlich gefunden ist. In der niedrig schmelzenden Asbestform β liegt das innere Gleichgewicht stark auf der $(SO_3)_n + SO_3$-Seite, und die hochschmelzende Asbestform wird hauptsächlich aus $(SO_3)_p$ bestehen.

Was die Struktur der obengenannten Polymeren anbelangt, läßt sich auf Grund der Analogie zwischen CrO_3[1]) und SO_3 erwarten, daß auch SO_3 in den zwei Asbestformen in langen Ketten kristallisiert, welche Formen als Mischkristalle von polymeren und einfachen SO_3-Molekülen aufzufassen sind. Die Länge dieser polymeren Moleküle ist uns vorläufig noch unbekannt und momentan nicht wichtig, weil es sich hier doch höchstwahrscheinlich um lange Ketten handelt. Bei diesen üben die Endgruppen keinen wirklichen Einfluß auf die thermodynamischen Größen als Energie, Dampfdruck usw. aus, so daß hier der eigentümliche Fall auftritt, daß wenn in dem Polymer $(SO_3)_p$, p sehr groß ist, dieser Wert innerhalb gewissen Grenzen wechseln kann, ohne daß die thermodynamische Größe dadurch verändern[2]).

8. Mit dem Hauptziel, etwas mehr von der Art der Pseudokomponenten zu erfahren und eine tiefere Einsicht in den Mischkristallphasen zu erlangen, die in innerem Gleichgewicht die festen Modifikationen der sogenannten einfachen Stoffe bilden, wurde in diesem Laboratorium eine Abteilung für Röntgenuntersuchungen und später auch eine für das Studium des Raman-Effektes eingerichtet.

---

[1]) Wooster, W. A. und Wooster, N., Nature **127** (1931) 782. [2]) 1921 wurde in der „Theorie der Allotropie" auf S. 220 darauf hingewiesen, daß, wenn man Moleküle als vollkommen unabhängige Teilchen definiert, man in dem festen und in der flüssigen Phase, sogar in dem komprimierten gasförmigen Zustand nicht von Molekülen reden kann. Daß man aber zu einer anderen brauchbareren und logischeren Definition gelangt, wenn man übereinkommt, dann von Molekülen zu sprechen, wenn die Bindungskräfte zwischen einer bestimmten Atomenzahl sich so stark zeigen, daß sich Gruppen oder Komplexe von Atomen physikalisch unterscheiden lassen. — Die Auffassung von Staudinger (Die hochpolymeren organischen Verbindungen) schließt sich hieran an.

Aus den folgenden Abhandlungen von H. GERDING, W. J. NIJVELD und G. J. MÜLLER und von H. GERDING und N. F. MOERMAN sieht man, wie erfolgreich das Studium des RAMAN-Effektes in dieser Hinsicht bei SO_3 gewesen ist. Ihre Resultate liefern eine schöne Bestätigung der gegebenen Betrachtungen über die sogenannten einfachen Stoffe und setzen uns dadurch in die Lage, mit großer Wahrscheinlichkeit etwas über die Art der polymeren Verbindungen und ihre Struktur abzuleiten. So ist schon festgestellt, daß die eisartige Form wahrscheinlich eine Mischkristallphase von $(SO_3)_3$ und SO_3 ist, deren $(SO_3)_3$-Molekülen eine Ringstruktur besitzen.

In den zwei asbestartigen Formen, wie wir hier als Mischkristallphasen der höheren Polymeren $(SO_3)_n$ und $(SO_3)_p$ mit einfachen SO_3-Molekülen angesprochen haben, bestehen die polymeren Moleküle wahrscheinlich aus langen Ketten. Die fortgesetzten Untersuchungen werden uns hoffentlich noch etwas mehr von der hochschmelzenden α-Form lehren.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. 10. Dezember 1936.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 36. 1200.

Beiträge zur Röntgenographie und Morphologie der Cellulose[1]).

I. Ermittlung des Makromolgitters der nativen Cellulose nach neuen Röntgen-Strukturbestimmungsmethoden.

151. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[2]).

Von

Erwin Sauter.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 23 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 36.)

Es wird ein Überblick über neue röntgenographische Aufnahmemethoden und Aufnahmeapparate für Faserstoffe gegeben. Dadurch gelang es mit *Cu*-Strahlung bei nativer Cellulose in Vertikalkegelfaserdiagrammen 67 Schichtlinienreflexionen festzustellen, gegenüber den 25 in der Literatur verzeichneten Interferenzen, also insgesamt 42 neue. Auf Grund von kristallmonochromatischen Faservolldiagrammen und von Schichtebenen-Röntgengoniometerdiagrammen werden neue Angaben über das Translationsgitter der nativen Cellulose und seine Eigensymmetrien gemacht. Danach ist das Elementarzellenmodell von Mark und Meyer aus den Jahren 1928 bis 1930 unrichtig; dagegen sind frühere Angaben von Sponsler und Dore aus dem Jahre 1926 über die Dimensionen der Elementarzelle der nativen Cellulose als nahezu zutreffend anzusehen. Die neuen Ergebnisse werden in einem neuen Elementarzellenmodell zusammengefaßt.

Einleitung.

Der in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Erforschung der hochmolekularen organischen Verbindungen erzielte Fortschritt erstreckt sich in der Hauptsache auf die Probleme der makromolekularen Konstitution und der Lösungszustände dieser Stoffe[3]). Vor allem war hier die Erforschung der verdünnten Lösungen von entscheidender Bedeutung; denn in diesen herrschen die übersichtlichsten Verhältnisse. Wesentlich kompliziertere und weniger übersichtliche Systeme stellen die Hochmolekularen im festen oder höchstkonzentrierten, gequollenen Zustand dar. Hier ist es unwahrscheinlich, daß

---

[1]) Habilitationsschrift, eingereicht im Juli 1936 bei der math.-nat. Fakultät der Universität Freiburg i. Br. [2]) Vorhergehende 150. Mitt.: Staudinger, H. und Husemann, E., Liebigs Ann. Chem. 1937, im Erscheinen begriffen; 149. Mitt.: Staudinger, H., Melliand Textilberichte 1937, Januarheft, S. 53. Zugleich 10. röntgenographische Mitteilung des Verfassers. 9. Mitt. siehe Z. Kristallogr. **93** (1936) 93.
[3]) Vgl. den Vortrag von H. Staudinger auf dem Reichstreffen der Chemiker, München 1936 (Z. angew. Ch. **49** (1936) 801).

so einfache Beziehungen aufzufinden sind, wie sie z. B. für verdünnte Lösungen zwischen den physikalischen Eigenschaften (z. B. der Viscosität) und dem Molekulargewicht nachgewiesen werden konnten[1]. Dennoch ist die systematische Untersuchung der Hochmolekularen im hochkonzentrierten und festen Zustand im engen Zusammenhang mit der chemischen Konstitutionsaufklärung von größter Wichtigkeit, weil die Hochmolekularen gerade in diesem Zustand diejenigen Eigenschaften aufweisen, denen sie ihre außerordentliche technische Bedeutung verdanken. Im Rahmen dieses großen Aufgabenbereiches chemisch-technologischer Forschung stellt die Untersuchung der Hochmolekularen mittels Röntgenstrahlen ein Teilgebiet dar, das in allen den Fällen eine ganze Reihe bedeutsamer morphologischer Auskünfte erzielen läßt, in denen sich makromolekulare Substanzen in einem anderen Idealzustand befinden, nämlich im kristallinen. Die röntgenographische Strukturuntersuchung kristalliner hochmolekularer organischer Stoffe wird aber dadurch sehr erschwert, daß diese Stoffe in den meisten Fällen nur als mikrokristalline Substanzen untersucht werden können und daß nur in seltenen Fällen Einkristalle zugänglich sind[2]. Daß auf diesem Gebiet in den letzten Jahren hinsichtlich der Kristallstrukturanalyse der Hochmolekularen nur sehr bescheidene Fortschritte trotz einer sehr großen Zahl von Arbeiten erreicht worden sind, liegt vor allem daran, daß in den meisten Fällen eine überholte ungenügende experimentelle Röntgenmethodik benutzt worden ist. Darauf ist es zurückzuführen, daß die Untersuchungsergebnisse über die Gitter vieler hochmolekularer Natur- und Kunststoffe tatsächlich unsicher und zweifelhaft sind und daß in diesen Fällen erst wieder genauere Gitterbestimmungen durchgeführt werden müssen, bevor überhaupt an die Aufstellung spezieller Elementarzellenmodelle gegangen werden kann. Es genügt nicht mehr, wenn nur Faserperioden aus Röntgendiagrammen abgeleitet werden und eine sichere Bestimmung der anderen Zelldimensionen, die eigentlich immer möglich ist, unterlassen wird. Voraussetzung für eine vollständigere Strukturanalyse der Hochmolekularen und speziell auch der Cellulosefaserstoffe ist die Herstellung reflexreicherer und in bezug auf die Röntgenstrahlung einwandfreier Röntgendia-

[1]) Vgl. Staudinger, H., Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose. Berlin: J. Springer 1932. S. 52ff. [2]) Hochmolekulare Einkristalle hat der Verfasser im Falle des β-Polyoxymethylens untersucht (Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 417.

gramme unter Verwendung einer vollständigen, in sich geschlossenen Arbeitsmethodik. Unerläßlich hierzu ist einerseits die Röntgengoniometrie und andererseits eine systematische Variation der Wellenlänge der zu verwendenden charakteristischen Strahlung und deren vollständige Monochromatisierung. Die so beliebte gefilterte $Cu-K$-Strahlung ist zur Untersuchung der meisten Hochmolekularen oft sehr ungeeignet.

I. Neue Röntgenaufnahmekameras für Faserstoffe.

Vor einigen Jahren[1]) wurde über neue röntgenographische Aufnahmemethoden berichtet. In der Zwischenzeit sind in Zusammenarbeit mit dem Seemann-Laboratorium diese Methoden technisch durchkonstruiert worden, wobei besonders auch die Eignung der neuen Kameras zur Röntgenographie der Faserstoffe berücksichtigt wurde. Die im folgenden mitgeteilten Röntgendiagramme sind mit einem neuen Universalkamera-Aggregat hergestellt worden, das gegenüber dem vor kurzem beschriebenen[2]) noch weiter verbessert werden konnte. Dies zeigt die Fig. 1, die den Hauptteil der Universalkamera enthält, nämlich das Rotationsröntgengoniometer mit Kamerazylinder und Kamerascheibe.

Wie früher schon beschrieben, wird zur Röntgengoniometrie die rotierbare Filmscheibe in 45°-Stellung zum Primärstrahl geschwenkt. Der Filmzylinder, der zugleich Schichtlinienblende ist, dient zur Aufnahme des zweiten Films für das normale Schichtliniendiagramm, das stets gleichzeitig mit dem Goniometerdiagramm des

[1]) Sauter, E., Naturwiss. **20** (1932) 889. Z. Kristallogr. (A) **85** (1933) 156; **84** (1933) 461. Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 370. Vgl. auch Schiebold, E., Z. Kristallogr. **86** (1933) 370. Die Entwicklung des Goniometrieverfahrens und der Universalkamera ist von mir in der Zeit 1931 auf 1932 in Amerika und später in Freiburg ganz unabhängig von E. Schiebold durchgeführt worden, dessen in zwei Sätzen enthaltene Angabe über die Drehscheibengoniometrie (Ergebn. Techn. Röntgenkunde **2** (1931) 87) mir bei meinen ersten Veröffentlichungen nicht bekannt war. Aus dieser Angabe ist jedoch nicht ersichtlich, daß im Sonderfall geschlossene Schichtebenen-Diagramme (Flächengitter nach Art des reziproken Gitters) entstehen und daß hierbei eine stetige Scheibenrotation möglich ist (im Gegensatz zur sonst nötigen Schwenkung). In welcher Weise bei stetiger Rotation verschiedenst geformter Filmträger Rotationsgoniometerdiagramme auch vom Typus der Weissenberg-Diagramme erzeugt werden können, habe ich in einer Patentanmeldung 1932 beschrieben. Dort finden sich auch besondere Aussagen über die gleichzeitige Herstellung röntgenographisch sich ergänzender verschiedener Diagrammarten in einer einzigen Exposition. [2]) Sauter, E., Z. Kristallogr. (A) **93** (1936) 93.

Äquators aufgenommen wird. Anschließend können durch die Neigung der Strahlenblende in die Schichtlinienwinkel, die sich nach dem Schichtliniendiagramm augenblicklich ohne Rechnung vornehmen läßt, auch höhere Schichtlinien goniometriert werden. Zur Aufnahme der Sektorvergleichsdiagramme nimmt man den Kamerazylinder ab und setzt auf die Kamerafilmscheibe die Sektorblende auf. Man kann nun eine Serie von Diagrammen nach der Vorwärtsstrahlmethode

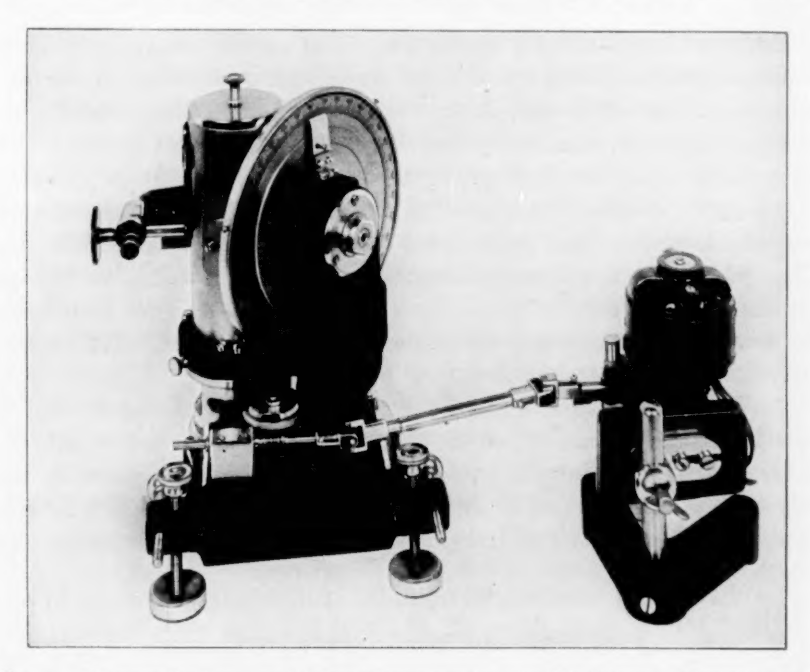


Fig. 1. Universalkamera und Röntgengoniometer des Verfassers. Hauptteil mit neuem erschütterungslosem Motorantrieb (Motor mit Getriebe, nachgiebige Kardanwelle, Schneckengetriebe). (Ausführung: Seemann-Laboratorium, Freiburg i. Br.)

oder nach der Rückstrahlmethode machen und außerdem durch ein zusätzliches Abstandsverlängerungsteil (Abstand Präparat-Film) auch die Dispersion erhöhen. Die Anordnung zur Herstellung der Zylinderdiagramme ist aus der Fig. 1 leicht ersichtlich. An Stelle des Zylinders kann die koaxial zur Präparatdrehachse sitzende Kegelkamera eingesetzt werden. Diese dient zur Herstellung von Drehkristallkegeldiagrammen und Vertikalkegelfaserdiagrammen. Auch ein „Verschiebekamera"-Zylinder ist an Stelle des Schichtlinienzylinders auf

die Universalkamera aufsetzbar. Um diese Arbeitsmöglichkeiten nun noch praktischer und handlicher zu machen, wurden Ergänzungsteile zu den „inneren" Kameraeinsätzen der Art entwickelt und ausgeprobt, daß mit ihnen diese Einsätze als Kameras für sich allein benutzt werden können, wie aus der Fig. 2 und 3 ersichtlich ist.

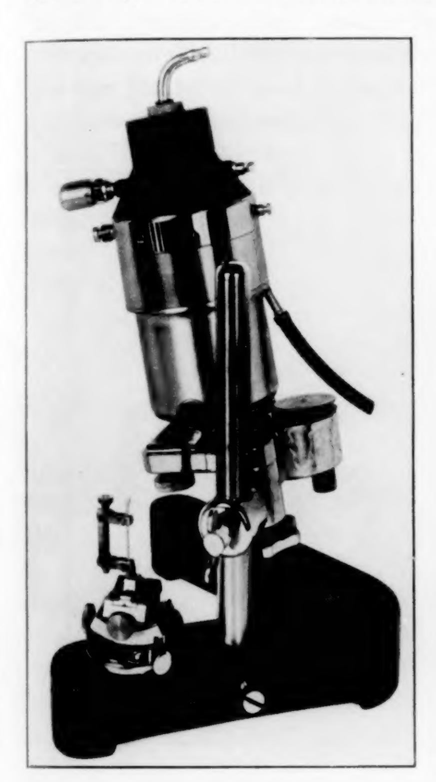


Fig. 2.

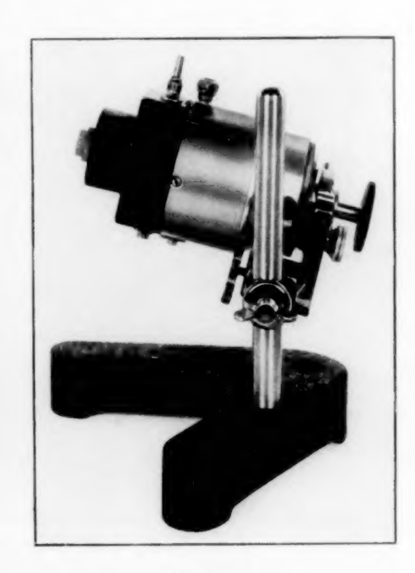


Fig. 3.

Fig. 2. Der „innere" Kegeleinsatz der Universalkamera mit passenden Ergänzungsteilen (Boden mit Uhrwerk, Stativ) als selbständige Kegeldrehkamera. Die Kamera hat zwei Dispersionsbereiche: normal und „Halbmikro". In der letztgenannten Stellung ist ein Seemann-Kristallmonochromator eingesetzt. Links unten sieht man den Goniometerkopf mit Faserhalter und eingespanntem Faserbündel.

Fig. 3. Neue Kegelkamera mit kürzerem Stützring für Horizontalkegeldiagramme (Vorwärts- oder rückgestrahlte Reflexionen). Präparathalter und Strahlenblende sind vertauschbar. (Ausführung Seemann-Laboratorium.)

Der praktische Wert dieses technischen Weiterausbaues der Universalkamera liegt in folgendem: In der Regel arbeitet man ja an mehrfenstrigen (meist zwei- oder vierfenstrigen) Röntgenröhren,

an denen man natürlich auch weitere Röntgenkameras aufstellen muß, um einen rationellen Betrieb zu erzielen. Mit dem erweiterten Universalkameraaggregat kann man eine Substanzart röntgenographisch gleich nach ganz verschiedenen Aufnahmeverfahren an mehreren Fenstern aufnehmen, hat also die Möglichkeit, um ein Beispiel anzuführen, etwa folgendes zu machen: am Fenster 1 mit der Universalkamera selber ein Schichtlinienzylinderdiagramm und das

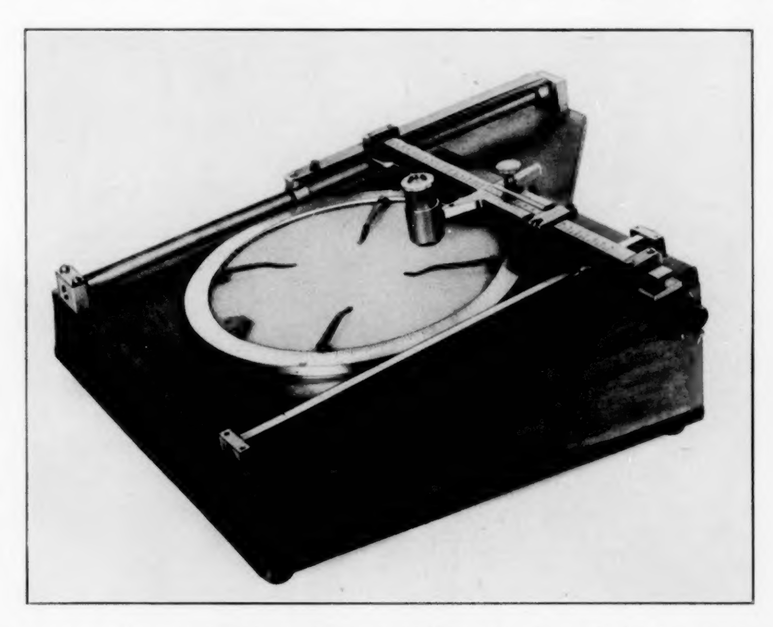


Fig. 4. Neues Präzisionsdrehscheibenmeßgerät für die neuen Kegeldiagramme und Röntgengoniometerdiagramme und für bekannte Diagrammarten. (Ausführung: Seemann-Laboratorium.)

Äquatorgoniometerdiagramm, am Fenster 2 ein Vertikalkegelfaserdiagramm, am Fenster 3 ein Streifenpulverdiagramm in der Verschiebekamera und am Fenster 4 ein Horizontalkegelfaserdiagramm nach der Anordnung, die die Fig. 3 wiedergibt.

Die mit dieser Universalkamera herstellbaren neuartigen Röntgendiagramme machen nun auch noch eine Diagrammvermessung nötig, die von der üblichen etwas abweicht. Es kommt nämlich darauf an, daß man Winkelgrade und Kreisbogen verschiedener Radien und lineare Abstände vermessen kann, also Polarkoordinaten und gewöhn-

liche Koordinaten. Darum wurde auch noch gemeinsam mit dem Seemann-Laboratorium ein Präzisionsdrehscheibenmeßgerät für diese speziellen Zwecke ausgearbeitet. Es ist in Fig. 4 wiedergegeben. Bei der Konstruktion dieses Gerätes kam es darauf an, eine gleichmäßig diffuse, fleckenlose Beleuchtung des Röntgenfilms zu erhalten, so daß schwache Interferenzen noch deutlich beobachtet werden können. Es wurde ferner noch eine Vorrichtung angebracht, die erlaubt, genaue Kreise beliebigen Durchmessers und Geraden aller Art auf eine auf die Spiegelglasscheibe aufzuklebende Ultraphanzeichenfolie[1]) einzuzeichnen. Damit läßt sich nämlich leicht die Filmzentrierung bewerkstelligen, die ja zur Diagrammvermessung sehr präzis ausgeführt werden muß.

II. Prüfung des Meyer-Markschen Kristallgittermodells der nativen Cellulose an neuen Röntgendiagrammen.

a) Die Faserperiode der nativen Cellulose.

Bekanntlich besteht die erste Auswertung von Röntgendiagrammen kristalliner Substanzen darin, aus den Glanzwinkeln der Röntgeninterferenzen und der mehr oder weniger vollständigen Zuordnung derselben zu bestimmten Zonenverbänden und Netzebenen die Elementarzelle des Kristallgitters und deren charakteristische Symmetrie in den Hauptrichtungen abzuleiten. Rechnerisch ist diese Aufgabe in den Grundzügen gelöst, wenn man die sogenannte quadratische Form gefunden hat, die dann die Ablenkungswinkel beliebiger Reflexionen auszurechnen gestattet. Geometrisch bedeutet die Aufgabe zunächst die Konstruktion des reziproken Gitters $1/2\,\lambda\,\mathfrak{H}$ aus den Glanzwinkelsinussen[2]). Vom reziproken Gitter kann man dann leicht auf das ursprüngliche Gitter übergehen. D a s   r e z i p r o k e   G i t t e r   h a t   d e n   V o r t e i l ,   d a ß   s e i n e   p r o j e k t i v e   W i e d e r g a b e   a n s c h a u l i c h   d i e   V e r h ä l t n i s s e   i n   d e n   v e r s c h i e d e n s t e n   R ö n t g e n d i a g r a m m e n   i n   g e n a u   a n a l o g e r   W e i s e   w i e d e r g i b t. Daher ist die graphische Auswertung von Röntgendiagrammen mit Hilfe des reziproken Gitters praktischer als die rein rechnerische. Die Röntgendiagramme hochorientierter Cellulosefasern kommen dem Schichtliniendiagramm eines gedrehten Einkristalls im großen und ganzen recht nahe. Die Schichtlinienabstände sind analog den Schichtebenenabständen des reziproken Gitters $1/2\,\lambda\,\mathfrak{H}$, die Schicht-

[1]) Diese liefern die Lonza-Werke in Weil a. Rh. [2]) Vgl. z. B.: Ewald, P. P., Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin: J. Springer 1923.

linien selber analog den Schichtebenen, wenn man sich die Gitterpunkte derselben rotierend auf eine Linie zusammengefaltet denkt[1]. Aus den Schichtlinienabständen erhält man nach der bekannten Schichtlinienbeziehung $I = n\lambda / \sin \mu$ direkt und ohne Einschränkung die Identitätsperiode in der Richtung der Drehachse des Kristalls bzw. der Faserachse. Die Faserperiode der nativen Cellulose von 10·3 Å ist aus Faserdiagrammen bekanntlich erstmals von POLANYI ermittelt[2]) und von SPONSLER und DORE[3]) und MEYER und MARK[4]) bestätigt worden. Die von den zuletzt genannten Forschern zur Ermittelung des Gitters der nativen Cellulose beobachteten 25 Reflexionen stammen hauptsächlich aus einem Plattenfaserdiagramm (Anordnung: Primärstrahl fällt senkrecht zur Faserachse und Filmebene auf). Auf die einzelnen Schichtlinien verteilen sich diese Interferenzen wie folgt: acht Reflexe auf den Äquator, fünf auf die erste Schichtlinie, fünf auf die zweite, drei auf die dritte, drei auf die vierte, null auf die fünfte, einer auf die sechste. Ein Faserdiagramm dieser Art, das diese Reflexionen (bis auf drei) gut erkennen läßt, ist in Fig. 5 zu sehen.

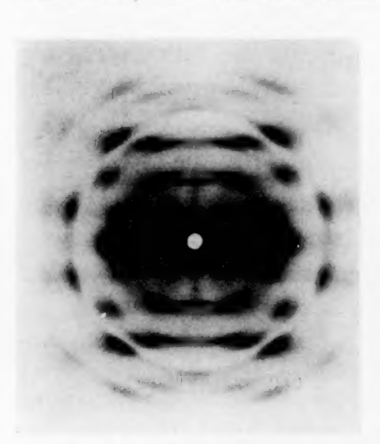


Fig. 5. Normales Platten-Faserdiagramm nativer Ramie nach W. T. ASTBURY[5]). (Mit $Cu-K$-Strahlung, Nickelfilter. Abstand: Präparat-Platte = 4 cm. Ablenkungswinkelbereich = 45° Höhe und 45° Breite. Vollbereich = 90° Höhe und 180° Breite.) ²/₃ nat. Gr.

Es sind also nach vorstehendem praktisch nur vier Schichtlinien von den mit $Cu-K\alpha$-Strahlung entstehenden sechs beobachtet worden. Nun hat HENGSTENBERG beim Polyoxymethylen feststellen können[6]), daß gewisse Schichtlinien (z. B. die dritte und vierte, die sechste und siebente) so wenig intensiv sind, daß

[1]) Vgl. SAUTER, E., Z. Kristallogr. (A) **84** (1933) 453. Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 170. [2]) POLANYI, M., Naturwiss. **9** (1921) 288. Z. Physik **7** (1921) 149. [3]) SPONSLER, O. L. und DORE, W. H., Colloid Symposium Monograph **4** (1926) 174. [4]) MEYER, K. H. und MARK, H., Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe. Leipzig 1930. MARK, H., Chemie und Physik der Cellulose. Berlin: J. Springer 1932. [5]) ASTBURY, W. T., J. Dyers and Colorists **1933**, S. 174. Diese Aufnahme hat mir Herr ASTBURY in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. [6]) HENGSTENBERG, J., Ann. Physik **84** (1927) 245.

sie infolge der Breite der Interferenzen des Faserdiagramms anfänglich der Beobachtung entgangen waren. Die zuerst berechnete Faserperiode war daher nicht die richtige. Die vier Schichtlinien und der Äquator des Cellulosefaserdiagramms stellen fünf in regelmäßiger Folge übereinander stehende Schichtebenen des reziproken Gitters dar. Ob diese Folge auch für die höheren Schichtlinien noch zutrifft, kann man nur sehen, wenn man Faserdiagramme mit härterer monochromatischer Strahlung aufnimmt, so daß man also etwa 10 bis 15 Ordnungen in der Schichtlinienfolge überblicken kann. Die Schichtlinienzusammenhänge (d. h. vor allem auch: Beobachtung möglichst vieler Reflexionen auf einer Schichtlinie selber) lassen sich mit den gebräuchlichen Aufnahmeverfahren für Faserdiagramme (Platten-, Zylinderdiagramme) nicht befriedigend übersehen.

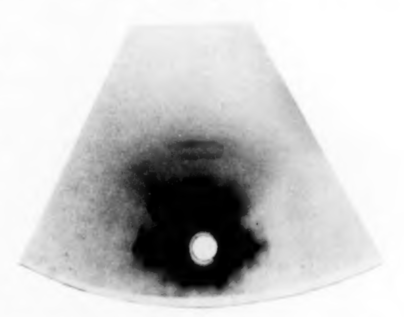


Fig. 6. Vollfaserdiagramm nativer Ramie[2]) zur Prüfung der Schichtlinienbeziehung an höheren Schichtlinien. ($Mo-K\alpha$-Strahlung, Zirkon-Filter.) Zahl der möglichen Schichtlinien = 14. $^2/_3$ nat. Gr.

Aus Überlieferung heraus nehmen die meisten Autoren heute noch immer Faserdiagramme auf die ebene Platte auf[1]), obwohl dieses Verfahren für Fasern das ungünstigste ist, das man sich denken kann, denn der aufgefangene Interferenzenbereich ist dabei besonders klein und die Strahlenwege der Interferenzstrahlen sind sehr unterschiedlich, so daß diejenigen mit den langen Strahlengängen wenig intensiv und wegen des sehr schrägen Auftreffens stark verbreitert im Diagramm auftreten. Eine vorteilhafte Methode zur Beobachtung der Schichtlinienzusammenhänge ist die 1932 vorgeschlagene Vertikalkegelmethode[3]). Nachstehend ist ein solches mit gefilterter $Mo-K$-Strahlung aufgenommenes „Schichtlinien"-Kegelfaserdiagramm wiedergegeben, aus dem von den 14 insgesamt möglichen Schichtlinien 9 zu beobachten sind (Fig. 6).

---

[1]) Vgl. z. B.: KATZ, I. R., Röntgenspektroskopie als Untersuchungsmethode. Verlag Urban & Schwarzenberg 1935. S. 3462. [2]) Ramiemuster (Stengel, roher Bast, gereinigte Faser und Garne) überließ uns die Erste Deutsche Ramie-Gesellschaft in Emmendingen, der auch hier bestens gedankt sei. [3]) Vgl. SAUTER, E., Z. Kristallogr. **85** (1933) 156; **93** (1936) 93.

Die Schichtlinienauswertung beim Vertikalkegelfaserdiagramm läßt sich folgendermaßen ausführen. Nach der schematischen Querschnittszeichnung der Fig. 7 berechnet man zunächst mit Hilfe des Kegelseitenwinkels α die Koordinaten y_n und x_n jeder Schichtlinie. Es gilt nämlich:

$$y_n = e_n \cdot \sin \alpha, \quad x_n = e_n \cdot \cos \alpha,$$
$$\alpha = 90^\circ - \beta/2$$

(e_n = Schichtlinienabstand im Film, β = Kegelspitzenwinkel). Daraus berechnet sich der Schichtlinienwinkel μ_n nach der Beziehung $\operatorname{tg} \mu_n = y_n / R - x_n$. R ist der Kameraradius in Höhe des Äquators, also eine konstante Größe, die aus dem Kegelspitzenwinkel β mit Hilfe folgender Beziehung sich ergibt: $R = S \cdot \sin \beta/2$. S ist die Länge der Kegelseite von der Spitze bis zum Äquator und kann aus dem Diagramm mit dem Drehscheibenmeßapparat abgelesen werden. Ferner kann man R und β durch unsymmetrische Filmeinlegung aus dem Diagramm auch direkt bestimmen (siehe weiter unten). Das Ergebnis des in dieser Weise ausgewerteten Faserdiagramms der Fig. 6 ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

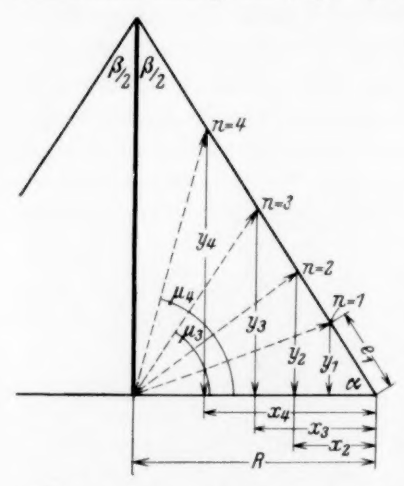


Fig. 7. Schematischer Querschnitt des Kegels.

Tabelle 1. Schichtlinienauswertung des Vertikalkegelfaserdiagramms.
$\lambda = 0{\cdot}710$ Å, $\beta = 59^\circ\,40'$, $\alpha = 60^\circ\,10'$, $R = 32{\cdot}0$ mm.

Schicht-index	e_n in mm	$y_n = e_n \cdot \sin \alpha$	$x_n = e_n \cdot \cos \alpha$	$R - x_n$	$\operatorname{tg} \mu = y_n / R - x_n$	μ_n	$\sin \mu_n$	I in Å
1	2·4	2·056	1·19	30·81	0·067		0·0667	10·65
2	4·7	4·075	2·34	29·66	0·137	7° 40′	0·133	10·32
3	7·0	6·07	3·48	28·52	0·213	12° 2′	0·208	10·25
4	8·9	7·72	4·43	27·57	0·280	15° 38′	0·270	10·50
5	11·1	9·51	5·52	26·48	0·359	19° 45′	0·338	10·50
6	13·0	11·27	6·47	25·53	0·442	23° 50′	0·404	10·53
7	15·2	13·20	7·6	24·44	0·540	28° 22′	0·475	10·46
8	17·3	15·00	8·61	23·39	0·641	32° 40′	0·540	10·50
9	19·4	16·80	9·65	22·35	0·753	36° 57′	0·601	10·47

Mittelwert (ohne 1) = 10·44 Å.

Die Auswertung der neun Schichtlinienabstände des *Mo*-Volldiagramms bestätigt wiederum das bekannte Ergebnis POLANYIS, daß die Periode auf der Faserachse 10·3 Å beträgt. Möglicherweise liegt die Faserperiode mehr nach dem Wert 10·5 Å zu.

b) Zur Bestimmung der Perioden im Elementarkörper quer zur Faserachse.

Bei der Ermittelung der Elementarzellentranslationen in den beiden Hauptrichtungen quer zur Faserachse gingen MEYER und MARK wie POLANYI zunächst von der Beobachtung aus, daß im Faserdiagramm senkrecht zur Äquatorschichtlinie „diatrope" Reflexionen auftreten, woraus zu schließen ist, daß die Quernetzebene auch senkrecht zur Faserachse steht. Aus den Glanzwinkelsinussen ergab sich eine „reduzierte" quadratische Form für die Äquatorreflexe, nach der ein monoklines Netz vorliegen soll. Diese Ermittelung ist nun lange nicht so eindeutig wie die der Faserperiode, denn es besteht die Möglichkeit, daß auch andere Flächengitter bestehen, die die gleichen Sinus-ϑ-Werte aufweisen, insbesondere deswegen, weil acht Gitterpunkte (acht Reflexe) nicht genügen, um das Äquatorflächengitter genauer festzulegen. Auch die Eingliederung der Reflexionen der höheren Schichtlinien braucht keineswegs eine zusätzliche Bestätigung der „reduzierten" quadratischen Form zu sein, denn bei der Verschiebung entlang der reziproken Faserachse müssen ja im vorliegenden Falle auch bei einem unrichtigen Äquatorgitter Gitterpunkte an den vorauszusehenden Stellen liegen. Nur falls auf den Schichtlinien Reflexe beobachtet werden, die keinesfalls eingegliedert werden können, erhält man einen Hinweis darauf, daß das Äquatornetz unzutreffend ist. Die Unsicherheit solcher Bestimmungen wird überdies nicht vermindert, wenn neue Reflexionen mit größeren Ablenkungswinkeln beobachtet werden, wenn deren Sinus-ϑ-Vektoren sich nur wenig zu ändern brauchen und sie schon einer Anzahl weiterer Gitterpunkte im benachbarten Bereich des reziproken Gitters zugehören können. Es ist daher unerläßlich, wenn man eindeutigere Gitterbestimmungen durchführen will, daß höherorientierte einkristallähnliche Fasertexturen erzeugt und genauestens untersucht werden, wie auch schon von MARK und MEYER erkannt worden ist.

Manche Autoren[1]) benutzen zur Untersuchung höher orientierter Fasertexturen vorzugsweise die Methode der einfachen Durchstrah-

[1]) Vgl. ASTBURY, W. T. und SISSON, W. A., Proc. Roy. Soc. London **150** (1935) 533 bis 551.

lung der Präparate in den drei Hauptachsenrichtungen. Demgegenüber muß jedoch hervorgehoben werden, daß die Röntgengoniometrie solcher Präparate gegenüber der einfachen Durchstrahlung entschieden vorzuziehen ist, weil sie sehr viel vollständigere Auskünfte liefert. Seit den Untersuchungen von MARK, MEYER und Mitarbeitern ist jedoch diese Untersuchungsmethode vernachlässigt worden, zum Nachteil der Strukturforschung über die hochmolekularen Faserstoffe.

c) Interferenzenreichere und vollständige Faserdiagramme von nativer Cellulose.

An Hand einer Reihe ganz verschiedener Diagramme soll zuerst eine Übersicht über die äquatorialen und meridianen (bzw. diatropen) Reflexionen des Faserdiagramms gegeben werden, um MARKS und MEYERS unmittelbare Folgerungen hieraus zu überprüfen, insbesondere auch die Frage nach der Aufstellung der Hauptvalenzkette in der Elementarzelle und die nach der Symmetrie der Verknüpfung der beiden Glucosereste auf der Fadenmolekülachse.

Auf Grund der röntgenographischen Untersuchung der gut kristallisierenden Polyoxymethylene war es möglich, allgemeinere Angaben über den Typ der Linearmakromolgitter zu machen, vor allem bezüglich der Symmetrie der Verknüpfung der Grundmoleküle auf der Fadenmolekülachse. Diese experimentell begründeten Aussagen stehen im Gegensatz zu den Auffassungen von MEYER und MARK, wie sie in deren Elementargittermodellen (der Cellulosen, des Kautschuks, des Chitins, des Polyphosphornitrils) zum Ausdruck kommen, wo eine Verknüpfung der Grundmoleküle nach den Regeln der Strukturtheorie der Kristalle (in den genannten Fällen sind dies digonale Schraubenachsen) angenommen wird, ohne eine ausreichende experimentelle Begründung hierfür zu geben. Nach den Ergebnissen der Polyoxymethylen- und Polyäthylenoxyd-Untersuchungen muß nämlich eine Verknüpfung von Grundmolekülen nach den Regeln der Strukturtheorie im Fall der Stabmakromolgitter als ein Ausnahmefall angesehen werden, weil die hauptvalenzmäßige Verkettung der Grundmoleküle deren Lagerung in erster Linie bestimmt (unabhängig von den Regeln der Strukturtheorie), während die Gitterkräfte senkrecht zur Fadenmolekülachse eine ihrer relativ geringen Größe entsprechende geringe Deformation der primären Atombindungen (Valenzwinkel) bewirken, die dann je nach den Verhältnissen eine größere oder auch kleine Periode auf der Molekülachse herbeiführen. Aus genaueren

Röntgenuntersuchungen von Stabmakromolgittern sollte daher näheres über die primären Atombindungen und ihre Deformierbarkeit zu erfahren sein. Diese Auffassung wurde auch auf das Problem der Elastizität und Kristallisation des Kautschuks übertragen[1]), wodurch eine kurze ungezwungene molekularkinetische Erklärung der plastischen Elastizität, der Kristallisation und des JOULE-Effektes gegeben werden konnte. Bei der Cellulose sollte daher zunächst einmal nachgeprüft werden, ob die Sauerstoff-Kettenatome nicht auch wie bei den Polyoxymethylenen und Polyäthylenoxyden eine unregelmäßige, von den Forderungen der Strukturtheorie abweichende Grundmolekülverknüpfung verursachen.

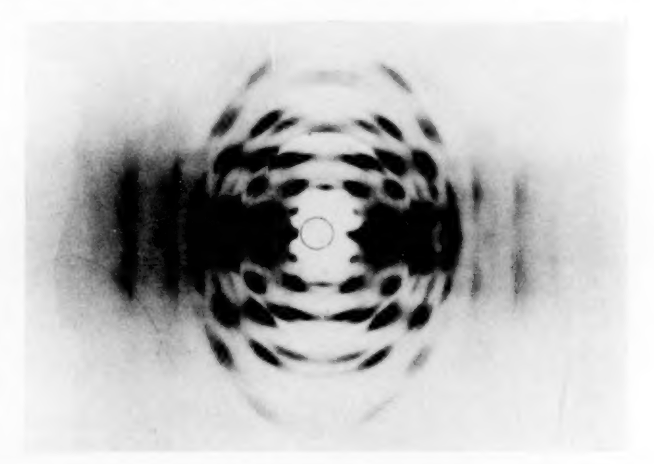


Fig. 8. Normales Längszylinderfaserdiagramm von Ramie. Gefilterte *Cu*-Strahlung. Bereich: Äquator 180°, Höhe bis etwa 60°. Mit zunehmender Höhe ungünstigere Auffangverhältnisse für die Reflexstrahlen. Kameraradius = 32 mm. $^2/_3$ nat. Gr.

Eine vollständige Übersicht über alle entstehenden äquatorialen Reflexe wie auch der untersten (der ersten und zweiten) Schichtlinien gewährleistet das Längszylinderfaserdiagramm, d. h. im Zylinder aufgenommen mit der Zylinderachse parallel der Richtung der Faserachse und dem Primärstrahl senkrecht hierzu einfallend (Normalfall). Die Fig. 8 stellt ein so hergestelltes Faserdiagramm dar, das mit gefilterter $Cu-K$-Strahlung gemacht wurde.

Bei dieser Aufnahmeanordnung kommen die höheren Schichtlinien recht unvorteilhaft heraus, weil die Reflexstrahlen immer

[1]) Vgl. SAUTER, E., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 181.

schräger auf den Film auftreffen und immer weitere Strahlenwege haben, wodurch breite und wenig intensive Interferenzen im Film entstehen.

Will man die bei senkrechtem Einfall des Röntgenstrahles entstehenden Nullmeridianreflexe aber genauer sehen und vermessen, dann ist es vorteilhafter, ein Querzylinderfaserdiagramm aufzunehmen, wie die Fig. 9 eines zeigt. Hier steht die Faserachse horizontal und senkrecht zur Zylinderachse und zum Primärstrahl.

Die genaue Einstellung der Faser in diese Position ist mit der neuen Universalkamera deswegen leicht zu erreichen, weil mit Hilfe

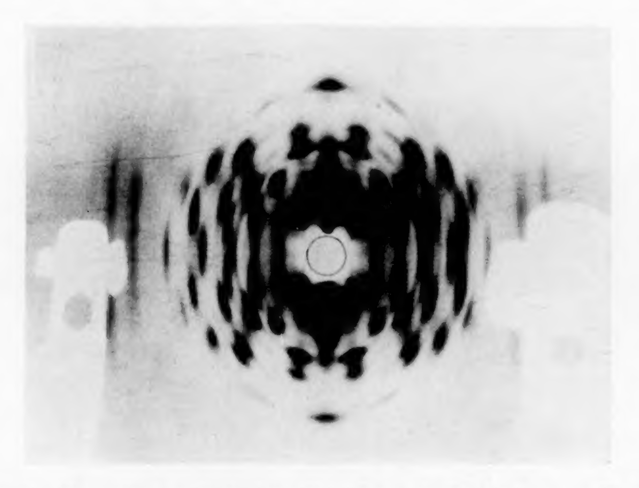


Fig. 9. Normalquerzylinderfaserdiagramm als Ergänzung zu Fig. 8.

des Achsenkreuzes des Mikroskops die Faserachse genau senkrecht zur Drehachse der Kamera zu setzen ist und mit Hilfe der auf der Rückseite der Goniometerscheibe befindlichen Gradteilung mit Nonius dann genau senkrecht zum Primärstrahl. Diese Vorrichtung erlaubt ferner, die Faserachse in einen beliebigen Winkel gegen die Primärstrahlrichtung zu stellen, um vom Normalfall abweichende Diagramme herzustellen (z. B. genaue Einstellung in einen bestimmten Glanz- oder Schichtlinienwinkel).

Obwohl die vorstehenden Diagramme, wie man sieht, methodisch schon zweckmäßiger sind als die Plattenfaserdiagramme, weil sie eine erheblich größere Bereichleistung umfassen, sind die Kegelfaserdiagramme noch leistungsfähiger, weil sie gestatten, den Interferenz-

effekt unter Bedingungen aufzunehmen, die für alle Reflexstrahlen nahezu gleichmäßig günstig sind. Man erhält also vollständigere Diagramme mit durchweg scharfen intensiven Interferenzen. Vor allem sind die folgenden zwei Hauptaufnahmeverfahren für Kegelfaserdiagramme anzuwenden.

Die erste Art ist mit der Aufstellung der Faserachse senkrecht zur Kegelachse und der Kegelachse und dem Primärstrahl gleichgerichtet. Der Kegelspitzenwinkel ist am besten 90° oder 60°. Bei dieser Anordnung macht man eine Vorwärtsstrahl- und eine Rückstrahlaufnahme und erhält aus beiden Diagrammen dann eine

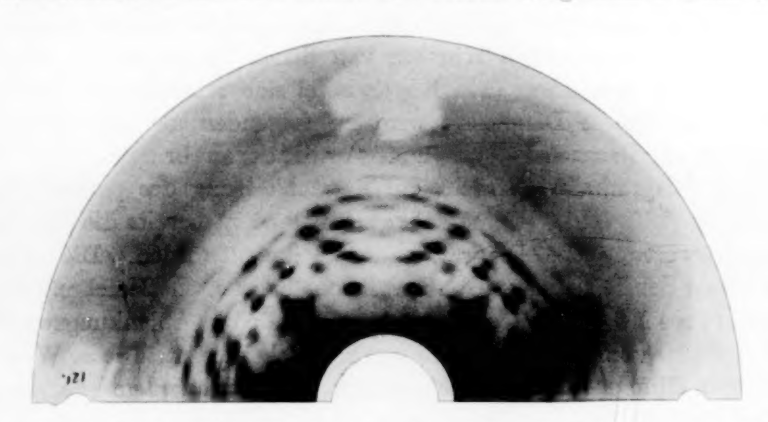


Fig. 10. Vorwärtskegelfaserdiagramm von Ramie. Bereich: 90° in Breite und Höhe. Kegelwinkel = 60°. 180° Kreisbogen im Diagramm entsprechen 360° in Aufnahmestellung. $^2/_3$ nat. Gr.

Übersicht über sämtliche auftretenden Interferenzen. Diese Methode hat schon REGLER zur Untersuchung von Metallfasertexturen verwendet[1]). Mit der in Fig. 3 schon gezeigten Kamera können derartige Faserdiagramme bequem hergestellt werden, da die Strahlenblende nach Belieben in Vorwärts- oder Rückwärtsposition einzusetzen ist. Ein Vorwärtskegelfaserdiagramm gibt vorstehende Fig. 10 wieder, das ebenfalls mit *Cu*-Strahlung aufgenommen ist.

Aus diesem Diagramm ist zu ersehen, daß die Schichtlinien kompliziertere Kurven höherer Ordnung darstellen, wobei der Äquator zu zwei unter dem Kegelwinkel sich schneidenden Geraden entartet; die DEBYE-SCHERRER-Linien hingegen erscheinen als Kreisbogen, wie

[1]) Vgl. REGLER, F., Physik. Z. **33** (1932) 435. Z. Physik **74** (1932) 547.

im Plattenfaserdiagramm. Diagramme dieser Art sind besonders geeignet zur Glanzwinkelvermessung und zur Beobachtung der Orientierungsverteilung. Man muß natürlich ein präzises Drehscheibenvermessungsgerät besitzen, wenn man eine genauere Diagrammauswertung durchführen will.

Die zweite Methode der Herstellung von Kegelfaserdiagrammen besteht darin, daß die Faserachse gleichgerichtet der Kegelachse steht und der Primärstrahl senkrecht dazu einfällt. In diesem „Vertikalkegel"-Faserdiagramm sind immer alle überhaupt auftretenden Reflexionen vorhanden; die Schichtlinien erscheinen vollzählig und vollständig und bilden parallele Kreisbogen; die DEBYE-SCHERRER-Linien sind elipsenartige Kurven, von denen die unter 90° Ablenkungswinkel zwei unter dem Kegelwinkel sich schneidende Geraden darstellen. Dieses Diagramm wird im folgenden als „Faservolldiagramm" bezeichnet, um zum Ausdruck zu bringen, daß alle übrigen Diagrammarten nicht die Bereichleistung des planierbaren Vertikalkegelfaserdiagramms aufweisen. Oben ist bereits die Schichtlinienauswertung des Diagramms beschrieben worden. Die ϑ-Ermittelung der Reflexionen wird nach der bekannten Beziehung ausgeführt: $\cos 2\,\vartheta = \cos \mu \cdot \cos \gamma$, wo der Winkel γ der Ablenkungswinkel des Reflexes vom Nullmeridian auf der Schichtlinie ist. Dieser Winkel wird mit Hilfe des Drehscheibenmeßgeräts direkt aus dem Diagramm unter Berücksichtigung des Kegelwinkels bestimmt.

d) Variation der Kameradispersion und kristallmonochromatische Arbeitsweise.

Die Fig. 2 zeigt noch einen weiteren Vorzug dieser Kegelkamera. Hier ist von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, daß durch Verschieben der Strahlenblende in der Höhe der Kegelachse sich bequem die Dispersion der Kamera ändern läßt: parallel zur unteren Halterung der Strahlenblende ist in halber Höhe des Kamerakegels eine zweite angebracht. Wird die Strahlenblende in der oberen Position montiert und setzt man die Faser in die entsprechende Höhe, so hat man jetzt eine Kegelkamera mit dem halben „Kameraradius". Das bedeutet, daß man in dieser Weise ein „Halbmikro"-Faservolldiagramm herstellen kann, wozu man nur ungefähr ein Viertel der Expositionszeit der normalen Kegelaufnahme benötigt. Die Vorteile einer solchen Kamera hinsichtlich der Arbeitsmöglichkeiten sind offensichtlich: wenn man schnell arbeiten muß oder will

oder sehr lange Expositionszeiten abkürzen möchte, dann braucht man nur an der Kamera die kleine Dispersion zu wählen. Dieses Prinzip hat sich dann bewährt bei der Verbesserung des rein monochromatischen Aufnahmeverfahrens, bei dem durch Reflexion an Kristallflächen eine wirklich monochromatische Strahlung erzeugt wird. Bekanntlich kann man bei der Benutzung von direkter Röntgenstrahlung (etwa von einer *Cu*-Anode) zwar durch Anwendung eines selektiven Filters (Nickel im genannten Fall) eine nahezu monochromatische charakteristische Strahlung herstellen. Man kann aber die β-Strahlung nicht vollständig unterdrücken und hat außerdem immer auch eine ziemlich intensive „weiße" Röntgenstrahlung des

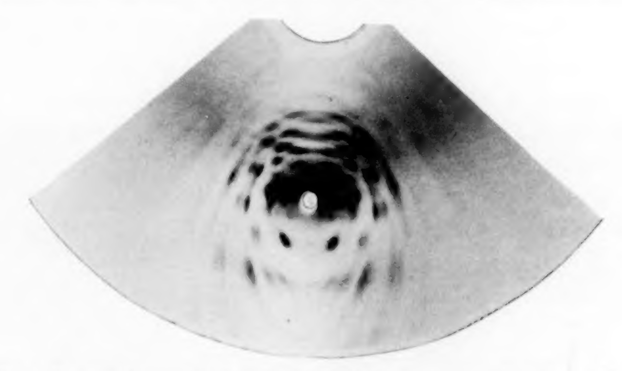


Fig. 11. Kristallmonochromatisches Faservolldiagramm von Ramie. „Halbmikro"-Aufnahme mit $Cu - K\alpha$-Strahlung. $^{2}/_{3}$ nat. Gr.

kontinuierlichen Spektrums dabei. Bei der Strukturuntersuchung der hochmolekularen Faserstoffe, welche nur selten als Einkristalle zur Verfügung stehen, kommt aber der Verwendung von kristallmonochromatischer Röntgenstrahlung eine sehr große Bedeutung zu. Die Fig. 2 zeigt, wie einfach die Herstellung rein monochromatischer Strahlung bei Anwendung des bekannten Seemann-Kristallmonochromators ist, der an Stelle der normalen Strahlenblende in die Kamera eingesetzt wird und also einen weitgehend monochromatischen (z. B. nur $Cu - K\alpha$-Strahlung enthaltenden), wenig divergenten Primärstrahl liefert. Natürlich muß zu diesem Zweck der Kristall des Monochromators sorgfältig ausgesucht sein und genau im Reflexwinkel zur Primärstrahlrichtung sitzen, andernfalls erhält man nämlich kaum zu den hier angegebenen

Zeiten gut durchexponierte Diagramme. Das obige kristallmonochromatische „Halbmikro"-Faserdiagramm von Ramie ist am MÜLLER-Metallix-Rohr (*Cu*-Anode) im Halbwellenbetrieb bei 30 kV und 20 mA in 7 Stunden erhalten worden.

Um nun noch mehr Einzelheiten aus den monochromatischen Diagrammen ablesen zu können, wurde dann weiter zur Aufnahmeanordnung mit der normalen Dispersion übergegangen, also mit einem Kameraradius von 32 mm in Äquatorhöhe. Die Verlängerung der Belichtungszeit konnte ja leicht vorausgesagt werden. Die nachstehende Fig. 12

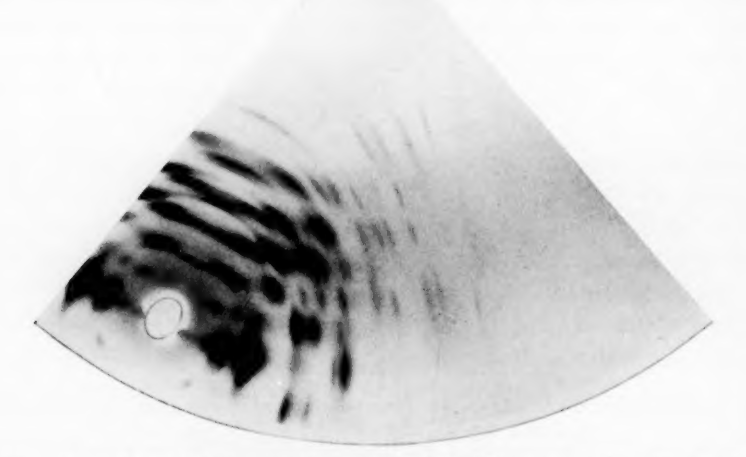


Fig. 12. Normales kristallmonochromatisches Volldiagramm der Ramie-Faser. $Cu-K\alpha$-Strahlung. Natürliche Größe.

gibt das normale kristallmonochromatische Faserdiagramm wieder, das mit einem 0·8 mm dicken Faserbündel aufgenommen wurde.

An dem Diagramm der Fig. 12 ist das vollständige Fehlen der $Cu-K\beta$-Strahlung und des kontinuierlichen Röntgenspektrums ersichtlich, so daß sich daraus bestimmte weitere Einzelheiten mit einer Deutlichkeit ergeben, die in den mit gefilterter direkter Strahlung erhaltenen Diagrammen infolge ihrer „Unreinheit" naturgemäß fehlt. Wir beschränken uns hier darauf, einige wesentliche Feststellungen zu bringen[1]). Aus dem Diagramm sind feststellbar: neun Reflexe auf dem Äquator, acht auf der ersten Schichtlinie, dreizehn auf der zweiten, zehn auf der dritten, elf auf der vierten, zehn auf der

[1]) Eine vollständige Diagrammvermessung soll später mitgeteilt werden.

fünften, sechs auf der sechsten Schichtlinie. Das sind zusammen 67 Schichtlinien-Reflexionen gegenüber den 25 von Meyer und Mark 1930 beobachteten (und gegenüber vier Reflexen in dem von diesen Forschern veröffentlichten kristallmonochromatischen Plattenfaserdiagramm)[1]), d. h. also 42 neue Interferenzen bei Verwendung von Strahlung gleicher Wellenlänge.

e) Neue Ergebnisse aus den kristallmonochromatischen Faservolldiagrammen.

Auf dem Äquator des Diagramms von Fig. 12 ist innerhalb der beiden bekannten innersten Prismenreflexionen eine bisher nicht beobachtete Reflexion zu sehen, deren Glanzwinkel in der Meyer-Markschen Indizierung der Fläche (100) zukommen würde. Diese Interferenz kann auf den nicht monochromatischen Diagrammen nicht beobachtet werden, weil sie von dem stets vorhandenen Bremsstrahlspektrum des Äquators überdeckt wird[2]). Nimmt man an, daß das Meyer-Marksche Äquatorschichtebenennetz richtig ist, dann ergibt sich bereits aus der Existenz dieser Reflexion auf Grund der Strukturtheorie die Folgerung, daß die beiden Hauptvalenzstangen im Elementarkörper in allgemeiner Lage stehen und nicht in der Ecke und Flächenmitte stehen dürfen, wie es im Meyer-Markschen Modell der Fall ist.

Aus den im neuen Diagramm vorkommenden Nullmeridianreflexen (020), (040), (050) und der Abwesenheit von (010), (030), (060) folgt nach der Sturkturtheorie die Eigensymmetrie der Hauptvalenzkette. [Die meridianen Reflexe unmittelbar über (040), (050) und dem nicht vorhandenen (060) sind Pyramidenreflexe niedriger Indices.] Danach ergibt sich, daß in der Richtung der Faserachse, also der Fadenmolekülachse, eine annähernd digonale Schraubenachse ausgeschlossen werden muß. Der Cellobioserest im Cellulosegitter besitzt die Eigensymmetrie C_1, ist also stark unsymmetrisch, d. h. die räumliche Lagerung der Glucosereste, die nach Meyer und Mark in der Haworthschen Formel zum Ausdruck kommt, ist im kristallinen Zustand nicht vorhanden; die beiden Ebenen der Pyranoseringe stehen nicht parallel überein-

[1]) Vgl. Meyer, K. H. und Mark, H., Der Aufbau der hochpolaren Naturstoffe. Tafel V, S. 112. [2]) Unter Benutzung kristallmonochromatischer Strahlung von längerer Wellenlänge wird noch geprüft, ob weitere innere Reflexionen vorkommen, was durchaus möglich ist, da bei kleinen Ablenkungswinkeln die Präparatabsorption die Beobachtung derartiger Interferenzen stört.

ander, sondern ihre Projektionen auf die Basis schließen einen ziemlich großen spitzen Winkel ein.

Aus Fig. 12 ist weiterhin aber noch eine charakteristische Erscheinung hervorzuheben: dem Interferenzenfeld des Diagramms ist ein deutlich sichtbares Schichtlinienspektrum des „amorphen" linearen Gitters[1]) überlagert, das die gleiche Gitterkonstante besitzt wie die Faserachse und das auf dem Äquator und den drei untersten Schichtlinien gut zu erkennen ist. Natürlich tritt das Spektrum nullter Ordnung (die Äquatorlinie) am intensivsten hervor. Diese Interferenzerscheinung, die von ANDRESS und MEYER und MARK[2]) an Hydratcellulosen auch schon beobachtet worden ist, kann an den nicht kristallmonochromatischen Diagrammen nur unvollkommen festgestellt werden, weil gerade dort, wo sie am besten zu sehen ist, auf dem Äquator, auch das kontinuierliche Spektrum sehr intensiv auftritt und so durch Überlagerung sehr stört. (Auf den nicht monochromatischen Faserdiagrammen der Fig. 5 und 9 ist der Effekt auf der ersten und zweiten Schichtlinie noch zu sehen.) In der folgenden Arbeit wird die Bedeutung des „ultrakristallinen" Schichtliniendiagramms noch eingehender behandelt, das auf starke Gitterstörungen bestimmter Art hinweist. Mit dieser Interferenzerscheinung hängt auch die Unsicherheit über die diatropen Reflexe zusammen, die von MEYER und MARK[3]) und auch von HESS und TROGUS[4]) geäußert wurde (an Hand der Durchphotometrierung des Nullmeridians von Faserdiagrammen), z. B. hinsichtlich des Auftretens einer Reflexion (030). Bei genügend lang exponierten Diagrammen kommt immer auch das „amorphe" Schichtlinienspektrum der nativen Cellulose mit merklicher Intensität heraus, das natürlich auch durch den Nullmeridian läuft. Ob nun eine diatrope Reflexion im „kristallinen" Schichtliniendiagramm vorhanden ist oder nicht, kann daher aus solchen Photometerkurven nicht entschieden werden, sondern einwandfrei am besten aus kristallmonochromatischen Aufnahmen.

f) Neue Röntgengoniometermethoden.

Zur Sicherung der Elementarzellendimensionen und Winkel senkrecht zur Richtung der Faserachse haben 1929 MEYER und MARK,

[1]) Dies äußert sich im Auftreten kontinuierlicher Interferenzlinien, die wie die Schichtlinien verlaufen. [2]) Siehe MARK, H., Chemie und Physik der Cellulose. S. 157. [3]) Vgl. MARK, H., Chemie und Physik der Cellulose. S. 148. [4]) Vgl. HESS und TROGUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 418.

wie oben schon erwähnt worden ist, Röntgengoniometeraufnahmen nach der Methode von WEISSENBERG von künstlich erzeugten höher orientierten Faserpräparaten hergestellt. Sie benutzten Tunicin und Bakteriencellulose, die sich zur mechanischen Deformation recht gut eignen. Bei Bakteriencellulose hatten sie den besseren Erfolg, wenn auch die Orientierung nicht so vollkommen war. In ähnlicher Weise wurden für die vorliegende Untersuchung aus Bakteriencellulose[1]) höher orientierte Faserpräparate gemacht, um sie



Fig. 13. Äquatorgoniometerdiagramm (Schichtebenendiagramm „Elementarzellen"-Diagramm) eines Einkristalls, aufgenommen in der neuen Kamera Fig. 1.

mit der neuen Goniometriermethode aufzunehmen. Diese hat nämlich den Vorzug, die Interferenzen einer Schichtlinie direkt analog den Flächenelementarzellen des reziproken Gitters senkrecht zur Drehachse anzuordnen. Man kann in einem solchen Diagramm also die Basiszellen unmittelbar sehen. Die Methode geht daher im Prinzip über die WEISSENBERGsche hinaus, die eine weniger vorteilhafte Anordnung der Interferenzen enthält, von der man erst durch „Auswertung" zur Konstruktion des reziproken Flächengitters gelangt.

Der besseren Übersicht halber sei zunächst in Fig. 13 ein der-

[1]) Vgl. auch SCHMIDT, E., Cellulosechem. **12** (1931) 235. Die gereinigte *B*-Cellulose war dem Freiburger Laboratorium in entgegenkommender Weise schon vor längerer Zeit von Prof. Dr. E. SCHMIDT zur Verfügung gestellt worden.

artiges Diagramm von der Äquatorschichtlinie eines um die b-Achse gedrehten gerade noch monoklinen Einkristalls gezeigt.

Das vorstehende Diagramm läßt erkennen, wie einem unmittelbar die Wahl der beiden Koordinatenachsen des Schichtebenengitters nahegelegt wird, wodurch dann auch schon die Indizierung festgelegt ist. Der Winkelabstand des von der Mitte zu einer Interferenz gehenden Fahrstrahles (konstanter Krümmung) zu einem anderen Fahrstrahl einer anderen Interferenz ist direkt der Flächennormalenwinkel zwischen den zugehörigen Netzebenen. Die Identitätsperioden in einer beliebigen rationalen Richtung senkrecht zur Drehachse ergeben sich aus der Anwendung der Braggschen Gleichung.

Die Bereichleistung der in 45°-Stellung rotierenden Goniometerscheibe von 100° gegenüber annähernd 140° im Weissenberg-Goniometer[1]) muß hier auch einmal genauer betrachtet werden, da man bei oberflächlicher Überlegung geneigt sein mag anzunehmen, daß auf der 45°-Scheibe etwa halb so viele Interferenzen sein werden wie bei der „Vollumfangmethode". Das ist aber keineswegs so, denn es müssen im Bereich von 0° bis 90° normalerweise immer mehr Reflexionen liegen als in dem Bereich von 90° bis 180° (wie aus dem Braggschen Gesetz folgt). Die folgende Tabelle zeigt, wieviel von einer insgesamt möglichen Anzahl von Reflexionen (den verschiedenen Ordnungen) von 5, 10, 15 und 20 auf der 45°-Scheibe aufgefangen werden und wieviel fehlen.

Nun entspricht ein sin ϑ-Wert von 0·2 ($= \lambda/2\,d$) beim Arbeiten mit der beliebten $Cu-K$-Strahlung einer Gitterkonstante von 3·8 Å, die also nur bei den allereinfachsten Stoffen vorkommt. Bei den gewöhnlichen Verbindungen wird man daher in der Regel mehr als zehn Ordnungen beliebiger Netzebenen mit Cu-Strahlung erhalten. Daraus folgt aber, daß wenn man nur die Wahl einer geeigneten

[1]) Bekanntlich muß der Filmschlitten im Weissenberg-Goniometer einen Längsschlitz besitzen, weil die Strahlenblende in das Innere des Schlittens hineinreicht und der Schlitten immer hin und her bewegt werden muß. Außerdem trägt der Schlitzrand an beiden Seiten eine metallene Spannvorrichtung für die beiden Filmenden, damit der Film einigermaßen zylindrisch zu liegen kommt. Für einen Filmzylinderdurchmesser von 57·8 mm (Umfang = 180 mm) bedingen diese Vorrichtungen eine Bereicheinbuße vom Vollbetrag des maximalen Ablenkungswinkels 180° von etwa 20 mm, also einen Bereichverlust von etwa 40°-Ablenkungswinkel. Nicht geringer ist der Bereichverlust bei größerem Zylinderdurchmesser, da der größere Film auch sorgfältiger in Position gebracht werden muß und man deshalb an den Spannschienen nicht viel Raum einsparen kann.

Tabelle 2. Vergleich der Bereichleistung des SAUTER-Goniometers zum WEISSENBERG-Goniometer. Anzahl der Interferenzordnungen, die im Bereich 0° bis 100° der schrägrotierenden Scheibe liegen und derjenigen, die das WEISSENBERG-Diagramm mehr enthält. 100° Ablenkungswinkel = 50° Glanzwinkel. Sin 50° = 0·766. Sin 70° = 0·940.

Gesamtzahl der möglichen Ordnungen sei:	$\sin\vartheta_1 - \sin\vartheta_n$	Anzahl der Ordnungen im Bereich: 0°—100°, o. Grenze = 0·766	100°—140°, o. Grenze = 0·940	140°—180° [1]), o. Grenze = 1·0
		im SAUTER-Diagramm	mehr im WEISSENBERG-Diagramm	außer des Bereichs der beiden Kameras
5	0·2—0·4—0·6—0·8—1·0	3	1	1
10	0·1—0·7—1·0	7	2	1
15	0·0662—0·733—0·800—0·933—1·0	11	3	1
20	0·05—1·0	15	3	2

charakteristischen Strahlung trifft, die eine genügende Anzahl Reflexionen erzeugt, daß dann der Bereichunterschied zwischen dem WEISSENBERG-Goniometer und dem SAUTER-Goniometer geringfügig wird (Tabelle 2). Andererseits können auf dem gekrümmten Fahrstrahl im Goniometerdiagramm, der einer Gittergeraden des reziproken Gitters entspricht, bei dem Scheibenradius von 90 mm mehr als 20 Ordnungen bequem auseinandergehalten werden, also bei Benutzung von $Cu-K$-Strahlung Stoffe mit Gitterkonstanten über 15 Å, ohne irgendwelche Schwierigkeit analysiert werden. Die Untersuchung von Substanzen, in denen noch größere Gitterkonstanten möglich sind, wie es bei den Hochmolekularen meistens der Fall ist, bereitet aber keine prinzipielle Komplikation, weil Antikatoden mit weicherer charakteristischer Strahlung als der von Kupfer in größerer Auswahl ja vorhanden sind.

Gegenüber dem eben besprochenen geringen Nachteil der neuen Goniometermethode an Bereichleistung fällt der Vorteil der Übersichtlichkeit der Diagramme durch die Elementarzellenanordnung („automatische Indizierung“) doch sehr viel mehr ins Gewicht [2]). Nun

[1]) Es sei hier noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß bei Äquatorgoniometrie mit der neuen Kamera der Bereich von rund 180°—130° nach der Rückstrahlanordnung in einer besonderen Aufnahme photographiert werden kann.

[2]) Vgl. die Darstellung dieser Verhältnisse in der neuen Auflage des Buches von R. GLOCKER, „Materialuntersuchung mit Röntgenstrahlen“. Julius Springer, Berlin 1936.

scheint es aber weiterhin, als ob die Glanzwinkelermittelung bei der in 45°-Stellung rotierenden Scheibe wesentlich umständlicher sei als bei der WEISSENBERG-Methode. Im folgenden soll daher noch gezeigt werden, wie einfach und praktisch auch in diesem Fall die Glanzwinkelbestimmung ausgeführt werden kann. In der Fig. 14 ist ein schematischer Horizontalschnitt durch die Kamera wiedergegeben. *Pr* bedeutet den Primärstrahl, *Kr* den Kristall (Drehachse senkrecht zur Bildebene), *O—S* die Spur des halben Films, dessen Drehachse *O—Q* ist, *Kr—O* den Abstand Kristall zum Auftreffpunkt des Primärstrahls.

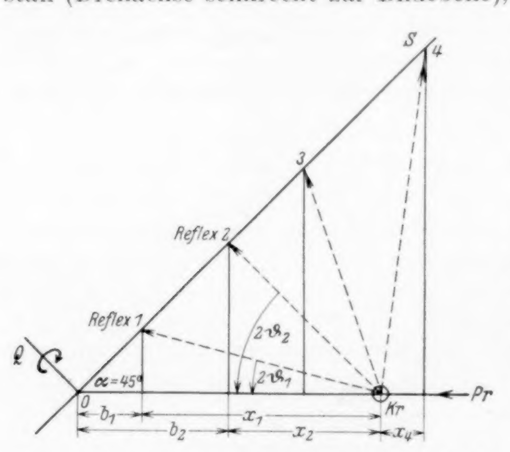


Fig. 14. Schematischer Horizontalschnitt durch die neue Röntgengoniometerkamera zur Veranschaulichung der Methode der Glanzwinkelbestimmung.

Durch eine Eichaufnahme mit einem kleinen Kristall von bekannter Gitterkonstante wird zunächst der effektive Winkel α der Filmebene gegen die Primärstrahlrichtung und der effektive Abstand *O—Kr* bestimmt. Aus dem Goniometerdiagramm mißt man nun (mittels des Drehscheibenmeßgeräts) den Abstand $2\,e_n$ einer Reflexion und ihrer Gegenreflexion in Millimeter. Die vertikalen Ordinaten y_n der Reflexe (Fig. 14) berechnen sich dann nach der Beziehung: $y_n = e_n \cdot \sin\alpha$. Die Abszissen x_n ergeben sich aus der Differenz des Abstandes $Kr-O\,(=a)$ und dem Ergänzungsstück zu $x_n\,(=b_n)$, also ist $x_n = a - b_n$, wobei die $b_n = e_n \cdot \cos\alpha$ sind. Ist nun α genau auf 45° eingestellt, dann ist $e_n \cdot \sin\alpha = e_n \cos\alpha = e_n \cdot {}^1/_2\sqrt{2}$. Dann gilt einfach

$$\operatorname{tg} 2\,\vartheta_n = y_n / x_n .$$

Man rechnet am besten bis $2\,\vartheta = 45°$ mit dem Tangens und von 45° bis 100° mit dem Cotangens oder dem Tangens des Komplementärwinkels, wenn man mit dem Rechenschieber arbeitet. Man sieht also, daß im vorliegenden Fall ähnlich wie bei den Kegeldiagrammen nur einfache Rechnungen zur Diagrammausmessung erforderlich sind, was für die praktische Seite der neuen Methoden ebenfalls sehr wichtig ist.

Die Übertragung der MEYER-MARKschen Auswertung der Äquatorschichtlinie des Faserdiagramms und der Äquator-WEISSENBERG-Diagramme höher orientierter Präparate in das reziproke Gitter $1/2\,\lambda\,\mathfrak{H}$ zeigt die Fig. 15.

An den höher orientierten Bakteriencellulosepräparaten wurden vorerst Drehaufnehmen um die Faserachse (Richtung [010] nach MEYER-MARK) und um die Richtung senkrecht zur Faserachse mit senkrechter Folienebene gemacht. (Später sollen mit verschiedener

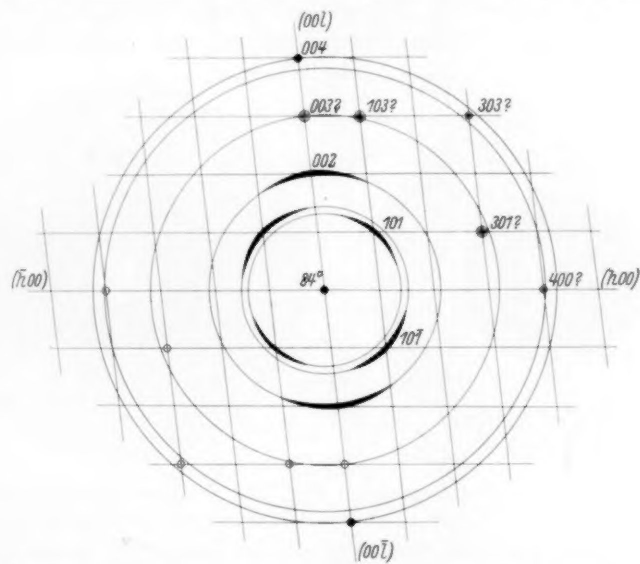


Fig. 15. Äquatorschichtebene des rez. Gitters (aus den Äquatorinterferenzen des Faserdiagramms und von WEISSENBERG-Goniometerdiagrammen) nach der Auswertung von K. H. MEYER und H. MARK.

monochromatischer Strahlung auch verschiedene Schichtlinien goniometriert werden.)[1]) Das Präparat war jedesmal ein prismatisches Blöckchen von etwa 2 mm Länge und 0·5 mm Querschnitt im Quadrat, d. h. die lange Kante war einmal die Faserachse und beim anderen

[1]) Besonders aussichtsreich ist es, das „Elementarzellen"-Diagramm der zweiten Schichtlinie aufzunehmen. Hierzu sollen aber noch höher und besser orientierte Präparate hergestellt werden, so daß die Elementarzellen noch schöner zu überblicken sind. Die nachstehenden Ergebnisse der Röntgengoniometrie werden hier unter Vorbehalt mitgeteilt, obwohl es unwahrscheinlich erscheint, daß noch kleinere reziproke Elementarzellen als die hier angegebenen aufgefunden werden.

Präparat die Richtung senkrecht zur Faserachse. Wie gesagt, lassen sich aus diesen Äquatorgoniometerdiagrammen unmittelbar die Elementarzellen des reziproken Gitters ersehen. Bei genügend hoher einkristallähnlicher Struktur kann man daher aus den neuen Diagrammen die Elementarzellen des reziproken Gitters in der Richtung senkrecht zur Faserachse und ihre Identitätsperioden mit praktisch derselben Sicherheit angeben, wie das für die Faserperiode aus den Schichtliniendiagrammen zutrifft. Die nachstehenden beiden Fig. 16 und 17 geben die Äquatorschichtebenendiagramme der höher orientierten



Fig. 16. Schichtebenendiagramm von höher orientierter *B*-Cellulose, Zone [0 1 0] Äquator. (Gedreht um die Faserachse.)

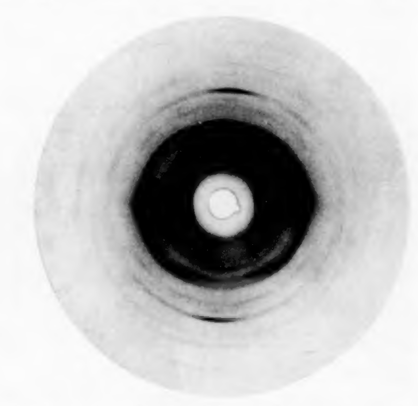


Fig. 17. Schichtebenendiagramm von höher orientierter *B*-Cellulose. Zone senkrecht zur Faserachse, parallel Blättchenebene, Zone [1 0 0] Äquator.

B-Cellulose wieder, die mit gefilterter $Cu-K$-Strahlung aufgenommen sind[1]). Zum besseren Vergleich mit Fig. 15 ist dann in den Fig. 18 und 19 noch die Übertragung ins reziproke Gitter wiedergegeben.

Aus den vorstehenden Röntgengoniometerdiagrammen der weitgehend einkristallähnlichen *B*-Cellulosepräparate ist ersichtlich, daß die Angaben Meyer und Marks über die Größe des Elementarkörpers nicht richtig sind und nach der Anordnung der neuaufgezeigten reziproken Gitterzellen abgeändert werden müssen. Es bestätigt sich zwar, daß die Reflexe A_1 und A_2 der Meyer-Markschen Bezeichnungs-

[1]) Die Interferenzmaxima in Fig. 16 liegen spiegelbildlich vertauscht zu der Zeichnung der Fig. 18, d. h. der spitze Winkel liegt im Diagramm rechts oben.

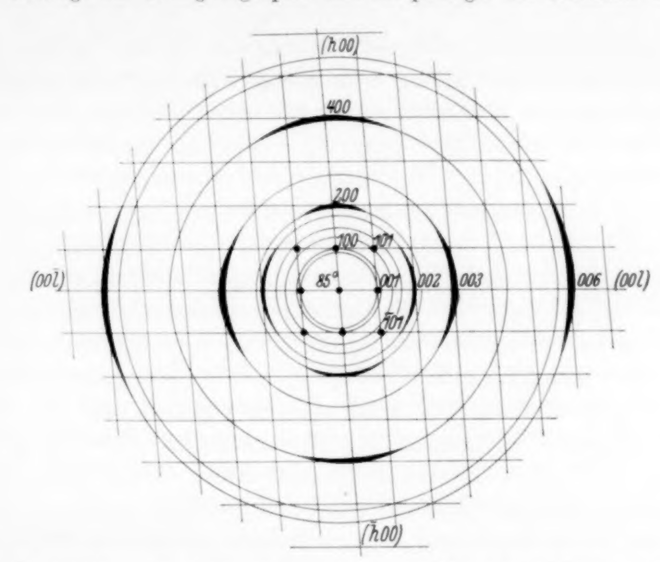


Fig. 18. Schichtebene des reziproken Gitters zum Äquatorschichtebenendiagramm der Fig. 16. Reflexionen ($h\,0\,l$).

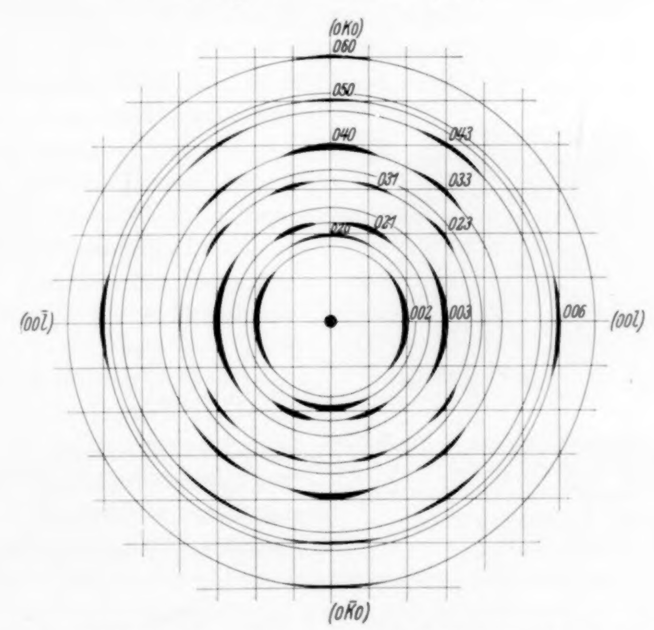


Fig. 19. Äquatorschichtebene zur Zonenachse [1 0 0] entsprechend dem Schichtebenendiagramm der Fig. 17. Reflexionen ($0\,k\,l$).

weise einen Winkel von etwa 84° miteinander bilden; jedoch hat der Reflex A_4, über den diese Autoren aus den WEISSENBERG-Diagrammen die Angabe machen, daß er in einem Winkel von 45° gegen A_1 und A_2 läge, sicherlich eine andere Lage: er gehört zur gleichen Netzebene wie die Interferenz A_1. Die neuen Elementarzellen in der Richtung senkrecht zur Faserachse bedingen daher eine andere Zuordnung und Indizierung der Reflexionen. Aus der Diagrammvermessung und Übertragung ins reziproke Gitter folgt, daß das für die Zone [010] Äquator resultierende Schichtebenennetz aufs beste übereinstimmt mit demjenigen der Zone [100] Äquator, in dem auch noch eine Anzahl von Reflexen vorhanden sind, die im Faserdiagramm auf den Schichtlinien liegen. Aus dem zweiten Diagramm ergibt sich auch der Beweis dafür, daß die Cellulose monoklin kristallisiert und daß die monokline Achse die Faserachse ist, denn die diatropen Interferenzen (020), (040), **(050)**, (060), von denen letztere im Faserdiagramm nicht mehr zu sehen ist, kommen im Goniometerdiagramm genau unter 90° Ablenkung gegen die Richtung der Reflexe (002), (003), (006) vor. Auch hier sehen wir bestätigt, daß die Faserachse keine digonale Schraubenachse ist.

Aus dem Schichtebenennetz nach MEYER und MARK der Fig. 15 folgt ferner, daß, falls dieses das Richtige wäre, innerhalb der beiden bekannten Reflexe A_1, A_2 nur noch zwei Reflexionen auftreten könnten, aber keine weiteren mehr. Aus den neuen Röntgengoniometerdiagrammen mit den neuen Elementarzellen ergibt sich aber, daß innerhalb der beiden Reflexe A_1 und A_2 noch vier weitere Interferenzen liegen können. Um dies nachzuprüfen, wurde vorläufig noch ein Faservolldiagramm mit gefilterter Chromstrahlung aufgenommen, in dem die unbekannten Reflexionen vielleicht zu sehen sein sollten. Die Fig. 20 gibt dieses Chromdiagramm wieder.

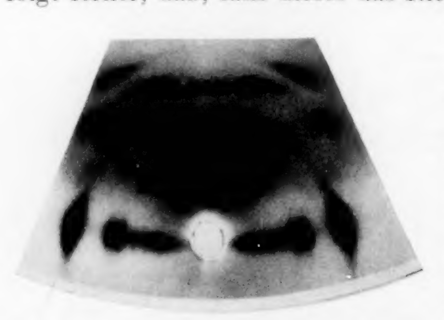


Fig. 20. Faservolldiagramm mit gefilterter $Cr-K$-Strahlung zur Prüfung, ob auf dem Äquator innerhalb von A_1 und A_2 noch weitere Reflexe vorkommen.

Es ist zwar möglich, daß im vorstehenden Diagramm die innersten Reflexe von im Bremsstrahlspektrum vorkommenden kürzeren Wellen-

längen erzeugt werden. Dann müßten jedoch bei der relativ starken Durchexponierung des Diagramms auch die intensivsten Schichtlinienreflexe zu sehen sein, wie es bei dem oben gebrachten *Mo—K*-Faserdiagramm der Fall ist. Die genauere Verfolgung dieser interessanten Verhältnisse ist der Gegenstand weiterer Untersuchungen, die zur Zeit wieder mit kristallmonochromatischer weicher Strahlung von verschiedener Wellenlänge in einer neuen Kamera vorgenommen werden. Da in diesem Faserdiagramm die Auflösung größer ist, als bei den Aufnahmen mit *Cu—K*-Strahlung, kann man daraus die Glanzwinkel der Äquatorreflexe genauer angeben und so auch genauer die beiden Identitätsperioden in den Richtungen senkrecht zur Faserachse. Es wurde eine unsymmetrische Aufnahme hergestellt[1]), weil man so in einfacher Weise, ohne Eichaufnahme, den genauen Kegelwinkel und den effektiven Kameradurchmesser in Äquatorhöhe ermitteln kann. In der nachstehenden Tabelle ist das Ergebnis dieser Vermessung wiedergegeben.

Tabelle 3. Äquatormessung des *Cr*-Faserdiagramms.
Kegelspitzenwinkel = 60° 0′.

Ablenkungswinkel im Diagramm = 2ϑ	$\sin\vartheta/\lambda \cdot 10^8$	Index
35° 45′	0·2554	0 0 6
33° 35′	0·2421	?
25° 15′	0·1865	4 0 0
16° 54′	0·1270	0 0 3
12° 10′	0·0922	2 0 0
10° 56′	0·0830	0 0 2
9° 10′	0·070	$\bar{1}$ 0 1
7° 55′	0·060	1 0 1
6° 5½′	0·048—0·042	1 0 0 ?
		0 0 1 ?

Die beiden letzten Reflexe sind nicht scharf getrennt, sondern bilden einen etwas breiteren, ziemlich intensiven Fleck.

Der monokline Achsenwinkel beträgt nach Messungen aus dem Äquatorgoniometerdiagramm der Reflexe $(h0l)$ 85°, stimmt also gut mit dem Wert von Meyer und Mark für den Winkel zwischen den Reflexen A_1 und A_2 überein. Die Identitätsperioden der neuen Elementarzellen (diese sollen später noch präziser angegeben werden) betragen nun:

$$a = 10{\cdot}8\ \text{Å},\quad c = 11{\cdot}8\ \text{Å},\quad b = 10{\cdot}4\ \text{Å},\quad \beta = 85°.$$

[1]) Vgl. Straumanis, M. und Ievins, A., Naturwiss. **23** (1935) 833.

Das Volumen der Zelle ist danach 1315 Å. Zur Berechnung der Zahl der Moleküle in der Elementarzelle benötigt man den genauen Wert der Dichte der Cellulose. Aus der Tatsache, daß die Cellulosekristallite, wie das Liniengitterspektrum zeigt, immer auch eine „ultrakristallin-fibrilläre" Aufsplitterung besitzen, ist zu schließen, daß die Dichte 1·54, die normalerweise als „mittlere wahre" Dichte der Cellulose gefunden wird, zu niedrig sein muß[1]), da man ja den Wert für die dichten wenig gestörten kristallinen Bereiche einsetzen muß. Setzt man den Wert 1·65 ein, so ergibt sich als Zahl der Grundmoleküle in der Elementarzelle 8. Der höchste bisher in der Literatur angegebene Wert ist 1·622[2]).

Es ist bemerkenswert, daß die hier angegebene neue Elementarzelle der nativen Cellulose mit den früheren Angaben von SPONSLER und DORE[3]) nahezu übereinstimmt, die bei Verdoppelung ihrer Perioden in den beiden Richtungen senkrecht zur Faserachse zu folgendem Ergebnis kamen: $a = 10·7$ Å, $c = 12·2$ Å, $b = 10·3$ Å, $\beta = 90°$. Die Übereinstimmung rührt davon her, daß SPONSLER und DORE die Reflexe A_1 und A_2 zu Hauptgitterrichtungen senkrecht zur Faserachse gemacht haben, von der nahezu richtigen Annahme ausgehend, daß diese beiden Richtungen senkrecht aufeinander stehen. Daß SPONSLER und DORE hinsichtlich anderer Reflexionen (z. B. A_4) dann keine sicheren Angaben bezüglich ihrer Indizierung und Zuordnung machen konnten, spielt bezüglich der Gitterdimensionsangaben natürlich keine Rolle.

In unserer orientierten Bakteriencellulose liegt die Ebene (001) (= Reflex A_1) parallel der Blättchenebene und (100) steht senkrecht hierzu, wie das auch bei dem Valoniapräparat von SPONSLER[4]) der Fall war. Daß bei den beinahe gleichen Identitätsperioden in den Richtungen senkrecht zur Faserachse dennoch eine recht bemerkenswerte höhere, einkristallähnliche Fasertextur zu erzeugen war, muß damit in Zusammenhang gebracht werden, daß in diesen beiden Hauptrichtungen die Gitterkräfte recht unterschiedlich sein müssen.

---

[1]) BILTZ, W., WÜNNENBERG, E., FISCHER, W. und SAPPER, A., Z. physik. Chem. (A) **154** (1930) 1. MARK und MEYER rechnen mit dem Wert 1·52. [2]) YOSHIDA und TAKKI, vgl. FREY-WYSSLING, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen (loc. cit.), S. 23. [3]) SPONSLER, O. L. und DORE, W. H., Colloid Symp. Monograph 1926. [4]) SPONSLER, O. L., Nature (26. April 1930). Aus diesen Diagrammen ist ersichtlich, daß der Reflex A_4 sein Maximum auch über A_1 haben könnte, denn an dieser Stelle ist der A_4-Ring am breitesten.

Da die Reflexe ($00l$) die intensiveren sind [gegenüber den Reflexionen ($h00$)], so ist anzunehmen, daß in den (001)-Ebenen die größere streuende Masse vorhanden ist, was durch eine Messung der Brechungsindices n_α und n_β auch noch nachgewiesen werden könnte. Bei der begründeten Annahme, daß die Faserperiode von 10·4 Å gerade von zwei Glucoseresten des Fadenmoleküls ausgefüllt wird, ergibt sich, daß vier Hauptvalenzstangen sich durch die Elementarzelle hindurchziehen. Aus der Anisotropie der Gitterkräfte und den Brechungsexponenten in den Richtungen der seitlichen Zelldimensionen können wohl noch speziellere Aussagen über die gegenseitige Lagerung der Hauptvalenzketten gemacht werden, worauf hier noch nicht eingegangen werden soll. Zwischen dem Makromolgitter der nativen Cellulose und demjenigen des Polyäthylenoxyds[1]) besteht insofern eine weitere gittermäßige Verwandtschaft, als auch im letzteren Fall gerade vier Hauptvalenzkettenzüge die Basisfläche durchziehen und sich gegenseitig in allgemeiner Lage (im Sinne der Strukturtheorie) befinden. Die gittermäßige Lagerung von Linearmakromolekülen wird sicherlich interessantere Aufschlüsse liefern, wenn einmal von einer größeren Zahl von Cellulosederivaten und von anderen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren genauere Gitterbestimmungen vorliegen.

Zusammenfassung.

Die früheren Gittervorschläge für native Cellulose von Sponsler und Dore (1926) und von Mark und Meyer (1928 bis 1930) seien nachstehend noch einmal kurz den neuen Ergebnissen gegenübergestellt.

I. In Fig. 21 ist die Hauptvalenzkette nach Sponsler und Dore und deren Unterbringung in der Basiszelle zu sehen.

Dieses Modell brachte die für die Cellulosechemie grundlegend wichtige Auffassung, daß glucosidisch miteinander in 1- bis 4-Stellung verbundene pyranoide Glucosereste zu Hauptvalenzketten vereinigt sind. Damit konnte nach dem Vorbilde der Braggschen Atommodelle dann eine sehr plausible Erklärung der Faserperiode von 10·3 Å gegeben werden, nämlich die, daß diese Länge gerade der Raumerfüllung zweier hauptvalenzmäßig verketteten Glucosereste entspricht. Der Glucoserest 1 ist allerdings in diesem Schema nicht in der Weise an den zweiten Glucoserest angelagert, wie es die 1927

[1]) Vgl. Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 175.

bis 1928 aufgestellte und bewiesene Konstitutionsformel der Cellobiose von HAWORTH[1]) verlangt. Die Berücksichtigung dieses Befundes bedeutet aber keine Änderung des Resultates der Abstandsbetrachtung, denn man braucht dazu nur den einen Glucoserest in der Hauptvalenzkette von unten nach oben zu klappen und in dieser Position wieder einzufügen, um die richtige Cellobiosestruktur herzustellen. Daß die Ebenen der beiden pyranoiden Ringe des Cellobioserestes in einer Ebene liegen, ist durch die neuen Beobachtungen widerlegt worden. Die Dimensionen der Basiszellen senkrecht zur Faserachse sind nahezu richtig (der Achsenwinkel ist nicht 90°, sondern 85°). Die Lagerung der Hauptvalenzkette auf der Basisfläche kommt den

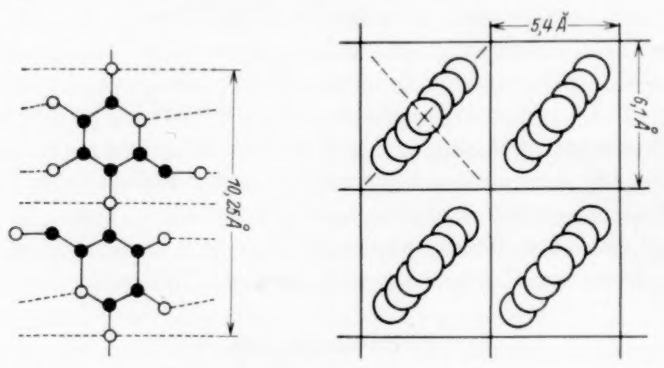


Fig. 21. Cellulosehauptvalenzkette nach SPONSLER und DORE (1926) und Basiszellen senkrecht zur Faserachse.

strukturanalytischen Folgerungen aus den neuen Beobachtungen ebenfalls recht nah, wenn der Bereich von vier benachbarten Hauptvalenzketten betrachtet wird. Hier führt aber die SPONSLER- und DOREsche Darstellung zu gewissen phasenmäßigen Beziehungen zwischen den vier Hauptvalenzketten (bedingt durch die Symmetrieverhältnisse), die röntgenographisch nicht bestätigt werden können.

II. Auf Grund der POLANYIschen Arbeiten und weiterer Untersuchungen gelangten MARK und MEYER zu einem anderen Elementarkörpermodell, das Fig. 22 zeigt. An diesem zweiten Vorschlag sind aber die folgenden Einzelheiten unrichtig:

a) Auf Grund neuer Goniometerdiagramme die Dimensionen der Elementarzelle senkrecht zur Faserachse von 7·9 Å und 8·35 Å (vgl.

[1]) HAWORTH, W. N., J. Soc. chem. Ind. **1927**, 299. Helv. chim. Acta 11 (1928) 542.

S. 107 bis 110) und die Indizierung; dagegen ist der Achsenwinkel von 84° insofern zutreffend, als er auch der der Reflexe A_1 und A_2 ist, die im neuen Gitter die Hauptrichtungen darstellen;

b) die Aufstellung der Hauptvalenzketten in der Elementarzelle, weil letztere nicht mehr stimmt;

c) die digonale Schraubensymmetrie der Glucosereste des Cellobioserestes der Hauptvalenzkette, die strukturtheoretisch durch das Auftreten der sehr intensiven Interferenz (050) verboten wird (vgl. S. 96, 100, 108 und 109). Auch die sehr eingehende Diskussion der Atomlagen dieses Modells auf Grund des Vergleiches zwischen beobachteten und berechneten Interferenzintensitäten ist damit hinfällig geworden. Es zeigt sich hierbei deutlich, wie vorsichtig man überhaupt bei derartigen Intensitätsdiskussionen im Falle von hochmolekularen Stoffen sein muß.

Fig. 22. Elementarkörpermodell der natürlichen Cellulose von Mark und Meyer (1930), daneben die Basiszellen senkrecht zur Molekülachse.

III. In dem neuen Modell der Elementarzelle der nativen Cellulose müssen in erster Linie folgende drei Hauptforderungen erfüllt sein:

a) die beiden Glucosereste des Cellobioserestes der Hauptvalenzkette müssen eine von der digonalen Schraubenstellung ziemlich stark abweichende gegenseitige Lagerung aufweisen, d. h. die Ebenen der Pyranoseringe können nicht parallel verlaufen;

b) in der Elementarzelle sind vier translatorisch nicht identische Hauptvalenzketten in allgemeiner Lage unterzubringen, d. h. die Struktur stellt, wenn man nur die C- und O-Atome berücksichtigt,

eine mit 264 Parametern dar; die translatorisch zusammengehörige Gruppe von vier Kettenzügen läßt sich in allgemeiner Weise so verstehen, daß innerhalb dieser Gruppe die Cellulosemakromoleküle etwas dichter gepackt sind, als der Packung zweier benachbarter Makromoleküle entspricht, die zwei verschiedenen Viererpaketen angehören[1];

c) die größere streuende Masse muß in der c-Achsenrichtung der Elementarzelle liegen.

Unter Berücksichtigung dieser Feststellungen und der neuen Elementarkörperdimensionen gelangt man zum nachstehenden allgemeinen Schema, das nun durch optische Untersuchungen usw. noch weiter zu präzisieren ist.

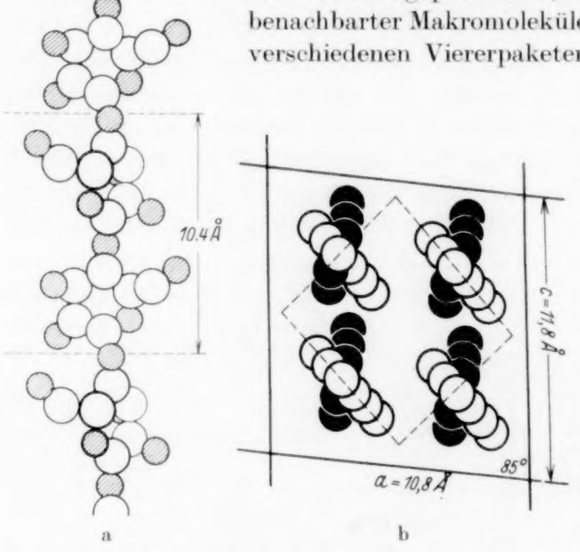


Fig. 23a und b. Schematische Wiedergabe der neuen Hauptvalenzkette und ihrer Einordnung zu einem translatorischen Viererbündel in allgemeiner Lage in die Basis des neuen Elementarkörpers.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft sei auch an dieser Stelle ganz besonderer Dank ausgesprochen für die Gewährung von Mitteln zur Erweiterung der Röntgeneinrichtung des Freiburger Laboratoriums. Auch Herrn Dr. H. Seemann möchte ich herzlich dafür danken, daß er meine vielen apparativen Wünsche großzügig unterstützt und mir wertvollen Rat erteilt hat.

[1]) Vorerst läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit die Möglichkeit ausschließen, daß die a-Achse eine Gleitkomponente enthält. Dies kann erst durch die Untersuchungen mit kristallmonochromatischer weicher Strahlung entschieden werden.

Beiträge zur Röntgenographie und Morphologie der Cellulose.

II. Die kristalline und ultrakristalline Fibrillärstruktur der Cellulose.

152. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

Erwin Sauter.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 36.)

Aus der Beobachtung, daß in kristallmonochromatischen Cellulosefaserdiagrammen der verschiedensten nativen Präparate bei genügender Belichtung auch immer ein mehr oder weniger intensives Liniengitterspektrum neben dem Kristallgitterspektrum vorhanden ist, ergibt sich, daß ein besonders hohes Ausmaß an Gitterstörungen charakteristisch für diese Faserstoffe ist. Die ultrakristallin-fibrillären Gitteraufsplitterungen bestätigen das linearmakromolekulare Aufbauschema der Cellulosefaser und sprechen gegen eine „micellare" Struktur im Sinne von Meyer und Mark (und anderer Forscher). Diese Gitterverwerfungen sind von prinzipieller Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften der Cellulosefaser, für ihre heterogene Reaktionsweise und ihre Abbau- und Quellungsphänomene.

Während im vorangehenden Teil aus den Röntgenuntersuchungen in erster Linie Ableitungen über den gittermäßigen Bau der nativen Cellulose und über dessen Symmetrieeigenschaften gemacht worden sind, soll im folgenden näher auf die submikroskopische Struktur der Cellulosefaserstoffe und auf den Kristallisationscharakter der Cellulose eingegangen werden.

Die kristalline und ultrakristalline Fibrillärstruktur der Cellulose und deren Bedeutung für die physikalischen Fasereigenschaften, für den heterogenen Reaktionsmechanismus und die Kristallisationseigenschaften.

Es ist wiederholt die Meinung geäußert worden, daß man aus den Röntgendiagrammen der Faserstoffe nur Aussagen über den kristallinen Faseranteil machen kann. In dem vorangehenden Teil

[1]) Die vorhergehende 151. Mitteilung befindet sich voranstehend. Zugleich 11. Röntgenographische Mitteilung des Verfassers.

ist bereits gezeigt worden, daß vorzugsweise aus kristallmonochromatischen Faserdiagrammen auch genauere Aussagen über die nichtkristallinen Faseranteile abzuleiten sind. Aus kristallmonochromatischen Faserdiagrammen verschiedener hochorientierter Cellulosefasern (auch des rohen Bastes) geht hervor, daß immer neben den Kristallgitterreflexionen auch die typische Reflexionserscheinung des „amorphen" linearen Gitters zu beobachten ist. Dieser Interferenzeffekt rührt davon her, daß neben den kristallinen Faseranteilen zu einem größeren Prozentsatz auch solche hochorientierten Faseranteile vorhanden sind, deren Dicke so gering ist, daß sie unter die Grenze heruntergeht, die für Röntgenstrahlen mindestens erforderlich ist, um Raumgitterinterferenzen entstehen zu lassen. Dennoch besteht kein Zweifel daran, daß diese „ultrakristallinen" Faseranteile, wie wir sie nennen wollen, identisch mit den kristallinen sind, denn ihr lineares Gitter besitzt (wie schon hervorgehoben worden ist), die gleiche Identitätsperiode wie die Faserachse der „Kristallite". Nach den bisherigen Erfahrungen läßt sich sagen, daß die ultrakristallinen hochorientierten Faserteilchen Dicken von der Größenordnung von etwa 20 Å besitzen, also etwa vier Makromoleküle entlang der Kante und ungefähr 16 im Querschnitt enthalten, also ungefähr vier Elementarzellen dick sind. Das heißt aber, daß in den Cellulosefasern stets Faseranteile vorhanden sind, die fibrillär beinah bis herunter zu den molekularen Dimensionen aufgespalten sind. Dieses Resultat ist nun für das Cellulosefaserstoffproblem deswegen von Bedeutung, weil man mit optischen Methoden als hauptsächlichstes Aufbauprinzip der Cellulosefasern einen Aufbau aus Lamellen und Fibrillen nachgewiesen hat[1]), aber mit diesen Methoden nicht entscheiden kann, wieweit sich dieses Strukturierungsprinzip in die submikroskopischen Dimensionen fortsetzt. Außer den hochorientierten ultrakristallinen Faserbestandteilen kommen in den reinen Cellulosefasern, wie ebenfalls am besten aus kristallmonochromatischen Faserdiagrammen zu ersehen ist, auch ultrakristalline (amorphe) unorientierte Faseranteile vor. Diese können natürlich nicht mehr die Interferenzerscheinung des linearen Gitters zeigen, sondern geben Anlaß zu einer mehr oder weniger intensiven kontinuierlichen Schwärzung des Filmgrundes, die sich insbesondere auf die Fläche des Röntgenfilmes

[1]) Vgl. Frey-Wyssling, A., Der Aufbau der pflanzlichen Zellwände, in Protoplasma **25** (1936) H. 2. Leipzig: Bornträger 1936.

erstreckt, die durch die Rotation des Linienspektrums um den Primärfleck bestrichen wird[1]).

Das Faserdiagramm der ultrakristallinen Fibrillen ist als besonders charakteristisch für bestimmte Faserstoffe anzusehen[2]). In diesem Zusammenhang sei nachstehend das Röntgendiagramm eines 0·7 mm dicken Faserbündels von sehr dünnen Glashaaren gezeigt, die eine Dicke von 10 bis 20 μ besaßen, die also gleich dick wie die Haare einer feinen Baumwolle sind.

Man sieht aus diesem Diagramm ohne weiteres, daß diese Glasfäden eben sehr dünne Glasstäbe sind und daß ihnen, abgesehen von der nichtkristallinen Struktur, auch die charakteristische ultrakristalline Fibrillärstruktur fehlt, die ein guter Faserstoff aufweist. Dieser Unterschied kommt im vorliegenden Fall ja auch deutlich in den sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften (Biegefestigkeit und Biegeelastizität usw.) zum Ausdruck.



Fig. 1. Vertikalkegelfaserdiagramm von einem Glaswollbündel.

Untersucht man nun hochorientierte native Cellulosefasern, die sich durch verschiedenen „Reinigungsgrad", z. B. durch verschieden starke mechanische Verarbeitung und durch verschieden intensive chemische Bearbeitung (Beuche, Bleiche, Säureabbau) unterscheiden, bei denen nach Staudinger und Mitarbeitern[3]) also auch deutliche Unterschiede im Molekulargewicht der Cellulose festgestellt werden können, so findet man in den kristallmonochromatischen Faserdiagrammen ebenfalls qualitativ beobachtbare Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der drei verschiedenen Interferenzphänomene: dem Kristallgitterfaserspektrum, dem ultrakristallinen Faserspektrum und dem ultrakristallinen (amorphen) Streuspektrum. So konnte z. B. beobachtet werden, daß im Diagramm eines mit

[1]) Bei den stark lignin- und pektinhaltigen Cellulosen kommt natürlich deren amorphes Lignin- und das Pektinspektrum auch noch zum Vorschein. [2]) Es ist auf Faserdiagrammen von Kautschuk und Guttapercha auch zu sehen. [3]) Vgl. Staudinger, H. und Feuerstein, K., Liebigs Ann. Chem. **526** (1936) 72.

möglichster Sorgfalt abisolierten Ramie-Bastes die Kristallgitterinterferenzen in Richtung der DEBYE-SCHERRER-Linien wenig verbreitert waren (also hohe Orientierung im Präparat aufzeigten), andererseits aber durchweg eine diffuse Verbreiterung aufwiesen, wie sie schon von HENGSTENBERG und MARK[1]) angegeben worden ist. In Übereinstimmung mit diesen Forschern konnte auch festgestellt werden, daß die Intensität des diffusen Streuspektrums geringer war als bei den aufgeschlossenen Ramie-Fasern. Während jedoch MARK und HENGSTENBERG hieraus den Schloß zogen, daß dieses Ramiepräparat praktisch keine größeren Gitterstörungen aufwies, ergibt

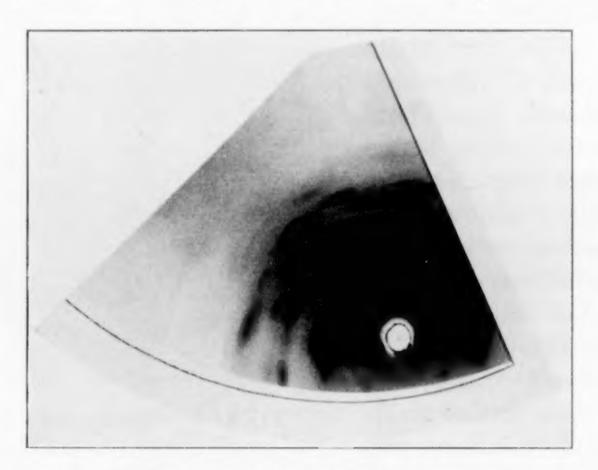


Fig. 2. Liniengitterspektrum und Kristallgitterfaserdiagramm beim unaufgeschlossenen Ramie-Bast. (Kristallmonochromatische Aufnahme.)

sich im Gegensatz hierzu aus unserm Diagramm, daß dennoch bedeutende Gitterstörungen vorhanden sein müssen, denn das dafür charakteristische ultrakristalline Liniengitterspektrum war in diesem Fall schärfer ausgebildet (Fig. 2)[2]).

Daß gerade auch bei dem sehr „geschonten" Ramie-Bast, der nach STAUDINGER etwa eine Cellulose vom Polymerisationsgrad 2000 enthalten dürfte, ein sehr großes Maß an Gitterstörungen vorhanden ist, wurde aus dem Vergleich des vorstehenden Faservolldiagramms

[1]) Vgl. MARK, H. und HENGSTENBERG, J., Z. Kristallogr. **69** (1929) 271.

[2]) Die Gitterstörungen sind danach nur in hochorientiertem Maße in die Fasern eingeordnet, während bei starker diffuser Streustrahlung in größerer Menge ultrakristallin unorientierte Teilchen vorkommen.

mit dem in der vorangehenden Mitteilung gebrachten Diagramm der aufgeschlossenen und gebleichten Ramie (die nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium eine Cellulose vom Polymerisationsgrad von etwa 700 enthält) auch noch aus folgendem geschlossen: Das Reflexionsvermögen der eukolloiden Faser erscheint seinem Absolutwert nach verschieden von dem der mesokolloiden Faser[1]), denn unter annähernd gleichen Bedingungen und etwa gleicher Expositionszeit kommen im Volldiagramm der eukolloiden Faser die Reflexionen der höheren Ordnungen (z. B. die mit den großen Ablenkungswinkeln auf der zweiten Schichtlinie) nicht mehr so intensiv heraus wie im Fall der mesokolloiden Faser. Mit anderen Worten scheint die niedrigermolekulare Cellulose an sich besser kristallin zu sein und allgemein größere Kristallite zu besitzen als die eukolloide. (Diese Verhältnisse sollen später mit genauer definierten Faserpräparaten noch eingehender verfolgt werden.) Aus dem Vorstehenden ergibt sich aber jetzt schon, daß eine sehr wesentliche Voraussetzung zu den Micelldimensionsschätzungen von Mark und Hengstenberg an Cellulose und Kautschuk nicht erfüllt ist, nämlich die, daß Gitterstörungen in größerem Maße nicht vorhanden seien. Es trifft vielmehr das Gegenteil zu. Aus diesem Grunde darf diesen Micellschätzungen heute keine Bedeutung mehr zugeschrieben werden, und es erscheint deswegen auch bedenklich, wie das Frey-Wyssling getan hat[2]), aus der großen Diskrepanz dieser Micell-Längenschätzungen und den mehr als zehnmal so langen Makromolekülen nach den Bestimmungen von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern die Begründung für ein neues Aufbauschema der Cellulosefaser ableiten zu wollen. Wie die Kristallite von Cellulosemakromolekülen verschiedener Molekulargröße aufgebaut werden, muß erst noch in neuen sorgfältigen Untersuchungen ermittelt werden. Daß die Kristallite eukolloider Cellulose kleiner als die Makromoleküle sein sollen, ist eine Annahme, für die nicht der geringste Anhaltspunkt vorliegt.

Um die Bedeutung der ultrakristallinen Cellulosefibrillen für die Vorstellungen vom Faseraufbau und für dessen physikalische Eigenschaften besser herauszustellen, sei nachstehend ganz kurz auf die bekannten Modelle und Schemata von Meyer und Mark[3]), von Hess

[1]) Über diese Einteilung der organischen Kolloide vgl. Staudinger, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1682. [2]) Frey-Wyssling, A., Protoplasma **25** (1936) 268. [3]) Vgl. Meyer, K. H., Kolloid-Z. **53** (1930) 8.

und TROGUS[1]) und von FREY-WYSSLING eingegangen. MEYER und MARKs Aufbauschema der Cellulosefaser enthält „backsteinartige“ Micellarreihen, die versetzt zueinander angeordnet sind, um so noch eine bessere „Reißfestigkeit“ herauszubringen (vgl. Fig. 3).

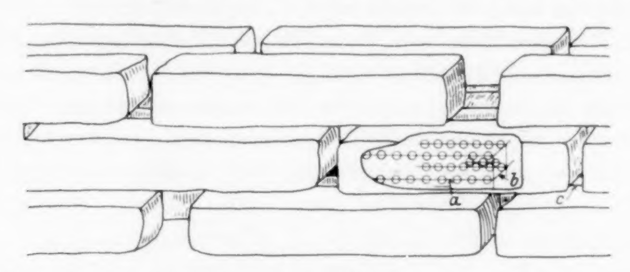


Fig. 3. Schema des submikroskopischen Aufbaus der Ramie-Faser nach MEYER und MARK.

Ein durchaus analoges Micellarschema legen HESS und TROGUS ihren Diskussionen über die „micellarheterogene“ Reaktionsweise der Cellulosefasern zugrunde, wie aus der nachstehenden Figur ersichtlich ist.

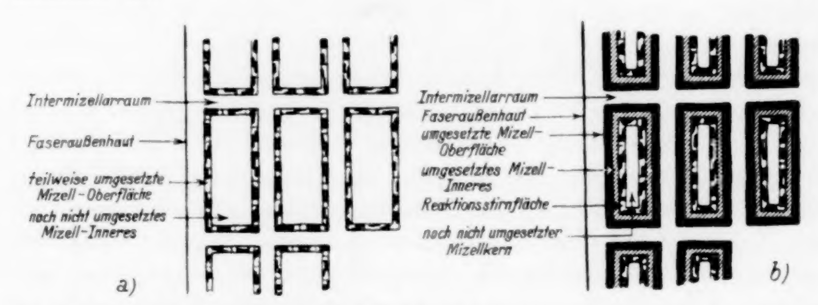


Fig. 4. Schematische Darstellung der „micellarheterogenen“ Umsetzungen in einer Cellulosefaser nach HESS und TROGUS. (Querschnitt.)

Von verschiedener Seite ist aber wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, vor allem von W. T. ASTBURY[2]), S. M. NEALE[3]) und von A. FREY-WYSSLING[4]), daß auf Grund des MEYER-MARKschen Faseraufbauschemas nur schwierig die vektoriell so verschiedenen

[1]) Vgl. HESS und TROGUS, Erg. techn. Röntgenkunde **4** (1934) 21. [2]) Vgl. ASTBURY, W. T., Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 193. [3]) NEALE, S. M., Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 228. [4]) FREY-WYSSLING, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen. Berlin: Springer 1935. Protoplasma **25** (1936) 261.

physikalischen Eigenschaften der Cellulosefaser und ihre Reißfestigkeit verstanden werden können und daß diskrete Micellen überhaupt sehr unwahrscheinlich erscheinen. In Anlehnung an STAUDINGERS Schema des Makromolgitters[1]) ist die Auffassung vorgeschlagen worden, daß es viel wahrscheinlicher ist, daß die Kristallite untereinander durch Cellulosemakromoleküle, die von einem Kristallit in den anderen ragen, verbunden werden. Hierdurch läßt sich viel eher ein Schema des Faseraufbaues ableiten, das die hohe Reißfestigkeit der Cellulosefaser und weitere physikalische Eigenschaften derselben verständlich macht, denn regellos zwischen kleinen Kristalliten liegende lockere Kittstoffe (amorphe Cellulose) und besondere Hautsysteme[2]) können keine hochbewegliche und trotzdem sehr feste Verbindung der „Micellen" untereinander hervorrufen. FREY-WYSSLING hat in Anlehnung an Beobachtungen von FREUDENBERG, ZOCHER und DÜRR[3]) und aus der erwähnten Diskrepanz zwischen der MEYER-MARKschen Kristallitlänge und den STAUDINGERschen Makromoleküllängen ein neues Schema des Faseraufbaues der Cellulose abgeleitet, in dem weitgehend zusammenhängende, fibrillär disperse Celluloseräume durch die Faser sich erstrecken. Die nebenstehende Fig. 5 gibt dieses Schema wieder.

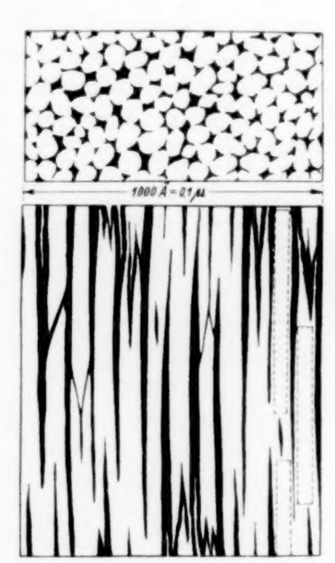


Fig. 5. Schematische Wiedergabe des inneren Aufbaues der Cellulosefaser nach FREY-WYSSLING. Oben Querschnitt, unten Längsschnitt. Zusammenhängendes „Micellar"- und „Intermicellarsystem".

Sieht man von den erwähnten Bedenken gegen die Begründung des vorliegenden Schemas ab, so steht außer Zweifel, daß an Hand dieses Schemas gerade die physikalischen Eigenschaften der Cellulosefaser (Reißfestigkeit, Geschmeidigkeit usw.) leichter zu verstehen sind als nach dem MEYER-MARKschen Modell.

---

[1]) STAUDINGER, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose. Berlin: Springer 1932. S. 32, 110. STAUDINGER, H. und SIGNER, R., Z. Kristallogr. **70** (1929) 202. [2]) HESS, K., Z. ges. Textilindustrie **35** (1936) 504. [3]) FREUDENBERG, ZOCHER und DÜRR, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1814.

In keiner dieser schematischen Darstellungen wird jedoch der ultrakristallinen Fibrillärstruktur in besonderem Maße Rechnung getragen, wie aus diesen Darstellungen ja ohne weiteres hervorgeht. Hinsichtlich des Meyer-Markschen Schemas ist dies insofern interessant, als diese Forscher an Hydratcellulosen die „Interferenzenverschmierung" entlang der Schichtlinien ja beobachtet haben, ihr aber im Rahmen ihrer Micellarhypothesen und Vorstellungen keine prinzipielle Bedeutung zugeschrieben haben. Die grundsätzliche Bedeutung der ultrakristallinen Fibrillärstruktur der Cellulosefasern liegt in folgendem: Die wichtigste Eigenschaft der Cellulosefasern (wie auch anderer Textilfasern), daß sie nämlich außerordentlich biegbar, geschmeidig, knoten- und knickfest sind und trotzdem hohe Reißfestigkeit aufweisen, ist mit der bleibenden kristallinen Natur der Fasern nur vereinbar, wenn charakteristische, leicht biegbare, aber dennoch reißfeste submikroskopisch-fibrilläre (ultrakristalline) Verbindungsbereiche die „gestörten" Kristallite untereinander zusammenhalten[1]). Dann kann man nämlich erst verstehen, daß z. B. eine Ramiefaser bei der Aufarbeitung bis zum fertigen Garn durch eine Fülle mechanischer Beanspruchungen hindurchgehen kann, daß sie die Beanspruchung in einer hochtourigen Nähmaschine praktisch ungeschädigt erleidet und daß dennoch am Ende von einem derartig „mißhandelten" Faserbündelpräparat ein vorzügliches Faserdiagramm erhalten wird, aus dem vielleicht sogar noch zu ersehen ist, daß die Faser immer „besser kristallin" geworden ist (wenn man nämlich nur die Gitterinterferenzen im Diagramm sieht und die anderen makromolaren Effekte nicht beachtet, wie es üblich ist). Auch die ausgesprochenen Kapillaritätswirkungen bei Cellulosefaserstoffen (z. B. das Saugvermögen von Watte und mercerisierten Geweben) hängen mit dieser Struktur eng zusammen.

Aus den kristallmonochromatischen Faserdiagrammen folgt, daß die orientierten kristallinen Faserbereiche und die orientierten ultrakristallinen in enger Beziehung zueinander stehen müssen: ihre Orientierung ist dieselbe und ihre Faserperiode stimmt überein. Es ergibt sich hieraus fast zwangsläufig, daß diese innige Verbindung

[1]) Der Charakter dieser eigentümlichen Lockerstruktur und zusammenhängend damit die „Fadenqualität" der Cellulosefasern wird vom Polymerisationsgrad der Cellulosemoleküle mitbestimmt.

zwischen den kristallinen Bereichen und den ultrakristallinen in der Hauptsache dadurch zustande kommen muß, daß die „Kristallite" an ihren Enden verschieden unregelmäßig in die ultrakristallinen Bereiche übergehen usw. So entsteht auch ein besonders hohes Maß an Gitterstörungen. Ferner kommt man in diesem Zusammenhang auch zu der Auffassung, daß der Cellulosekristallit wahrscheinlich ziemlich spröde und eigentlich auch relativ hart ist, also fast die gleichen Eigenschaften aufweist wie ein Zuckerkristall. Er unterscheidet sich von letzterem nur dadurch, daß er bei der mechanischen Deformation außerordentlich leicht fibrillär aufspaltet und dabei in mehr oder



Fig. 6. Schema der Submikrostruktur eines Fibrillausschnittes aus einer Cellulosefaser. Starre kristalline Fibrillenbereiche sind durchsetzt mit (submikroskopischen) ultrakristallin-fibrillären Gitteraufsplitterungen, die hohe Beweglichkeit unter weitgehender Festigkeitserhaltung ermöglichen. Störungsfreie, abgeschlossene „Kristallite" gibt es nicht. Neben wachstumsbedingten primären Gitterstörungen, gibt es sekundäre (mechanisch und chemisch verursachte) Gitteraufsplitterungen und Fibrillenbrüche. Das Schema ändert seinen Charakter entsprechend der Größe der Makromoleküle, die die Faser aufbauen. Die hochdispersen und die gröberen Hohlräume bieten die Möglichkeit zur Einlagerung anderer Stoffe, die auch relativ leicht die Hohlräume aufweiten können (z. B. bei Kristallisation). Eine verfestigende Fibrillenhaut gibt es nicht; diese hängt vielmehr mit den makromolekularen Quellungserscheinungen zusammen.

weniger hohem Maße ultrakristallin-fibrilläre Gitteraufsplitterungen erhält, die durch die oben wiedergegebene Interferenzerscheinung des linearen Gitters sich bemerkbar machen, die jedoch mikroskopisch nicht beobachtbar sind. Eine Schematisierung dieser Vorstellungen bringt die Darstellung der Fig. 6.

Das neue Schema zeigt, daß in ihm die Forderung nach einem verhältnismäßig zusammenhängenden hochdispersen Celluloseraum („Micellarsystem") der Cellulosemakromolaggregate und nach einem diesen durchsetzenden dispersen Hohlraum auch weitgehend erfüllt wird, daß aber darüber hinaus dichte kristalline und aufgelockerte ultrakristalline (amorphe hochdisperse) submikroskopische Bereiche und auch gröbere die Faserfibrillen durchsetzen, deren Verteilungs-

verhältnis, Lagerung und Charakter bei den verschiedenen Cellulosefasern sicherlich recht unterschiedlich sein wird. Für die hochorientierten technischen Cellulosefasern, wie Ramie, Flachs, Hanf erscheint es recht wahrscheinlich, daß die ultrakristallinen Fibrillärbereiche, ähnlich den mikroskopisch beobachteten Druckverschiebungslinien von Holzfasern[1]), sich öfters als submikroskopische Kristallitverwerfungen in annähernd gleicher Fibrillenhöhe befinden. So können nahezu horizontal durch die Cellulosefibrille und sogar durch einen größeren Faserquerschnitt verlaufende Fibrillenauflockerungen entstehen. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es nun nicht schwierig, das Verhalten des obigen Modells bei heterogen chemischer Reaktion, bei der Quellung und z. B. auch bei der optischen Untersuchung abzuleiten. Die weniger dichten ultrakristallinen Fibrillärbereiche der Faser werden von einem Netzmittel, von einem Lösungsmittel oder einem Reaktionsmittel immer am leichtesten durchdrungen werden, denn sie bieten dem Eindringen derselben den geringsten Widerstand. In diesen Bezirken der Faserfibrillen werden ferner Adsorptionserscheinung Anlaß zu ganz besonderen Effekten geben. Beispielsweise ist folgendes denkbar: werden die Cellulosemakromoleküle dieser Lockerbereiche durch Säure hydrolytisch abgebaut, dann können bei langsamer Reaktion die Abbauprodukte selektiv in den ultrakristallinen Stirnflächen der „Kristallite" absorbiert werden, so daß ein Teil derselben zunächst infolge chemischer Massenwirkung einen gewissen Schutz vor weiterer Zersetzung erfährt und so die Reaktion sich zuerst im Verwerfungsbereich abspielt. Bei stärkeren und größeren submikroskopischen Fibrillenverwerfungen treten hierbei die Adsorptionseffekte mehr zurück, da ein derartig gelockertes System sowieso schneller abreagiert und durchreagiert haben wird als die dichteren Bereiche. Aus der Zusammenwirkung einer Reihe derartiger Vorgänge können die bekannten „Dermatosomen"[2]) entstehen, d. h. mikroskopische Bereiche eines vorzugsweise quer zur Faserachse verlaufenden Faserabbaues. Es ergibt sich also ein anderes Schema von der „micellarheterogenen" Reaktion,

[1]) Vgl. FREY-WYSSLING, A., Protoplasma **25** (1936) 276. [2]) WIESNER, J., S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. (I) **93** (1886) 17. Siehe auch vorstehende Monographie von FREY-WYSSLING. Es ist ohne weitere Beweise nicht möglich, zu behaupten [vgl. K. HESS, Z. ges. Textilindustrie **35** (1936) 504], daß beim partiellen hydrolytischen Faserabbau die ursprünglichen Kriställchen übrigbleiben und die Kittsubstanz verschwindet. Bei genauerer Prüfung läßt sich in diesen „Kriställchen" wohl auch noch „Kittsubstanz" nachweisen.

als es Hess und Trogus angegeben haben. Während diese annahmen, daß das „Micell" (gleichbedeutend mit Kristallit, eine Annahme, die mit der oben vertretenen Auffassung nicht mehr vereinbar ist, denn es ist röntgenographisch nachgewiesen, daß diskrete Micellen nicht vorhanden sein können) beim chemischen Angriff gleichmäßig von allen Seiten von außen nach innen umgesetzt wird (vgl. Fig. 4), ergibt sich nach unserem Schema ein ganz anderes Reaktionsverhalten des „Kristallits" (wenn man einen relativ ungestörten Gitterbereich für sich allein einmal so bezeichnet und herausgreift). Da die ultrakristallinen Fibrillärbereiche immer die größere Reaktionsfähigkeit aufweisen, werden sie zuerst quellen, reagieren und sich auflösen und von ihnen aus, in der Richtung der Fibrillachse (Kristallitachse), kann sich dann die Umsetzung des „Kristallits" mit ganz anderer Geschwindigkeit vollziehen als von der Richtung senkrecht zur Kristallitfibrillenachse aus, denn der kristalline Bereich ist von dieser Richtung aus leichter aufzuteilen, aufzusplittern, abzuschälen und abzubauen. Das Schema von Hess und Trogus ist danach noch sehr unvollständig und vermittelt keinen Gesamtüberblick über die heterogene Reaktionsweise der Cellulosefaser.

Die vorstehenden Ausführungen lassen erkennen, daß sich das linearmakromolekulare Aufbauschema der Cellulosefaser sehr gut mit den zahlreichen morphologischen Beobachtungen und Erfahrungen vereinbaren läßt, daß es sogar röntgenographisch durch die Erscheinung des Liniengitterfaserdiagramms gestützt wird und daß es nicht nötig ist, eine spezielle „micellare" Struktur als besonders charakteristisch und biologisch bedingt anzunehmen. Um weiterhin die Phänomene der biologisch entstandenen Fibrillärstruktur der Cellulose und des eigentümlichen „micellaren" Faserabbaues, die vielfach als charakteristisch für die Biostruktur der Cellulose angesehen worden sind, in einem allgemeineren Zusammenhang einmal betrachten zu können, soll später noch über Modellversuche mit synthetischen Hochpolymeren berichtet werden, die in der Absicht unternommen wurden, das Faserstoffproblem von der nichtbiologischen Seite aus besser beurteilen zu können.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, wie fruchtbar die makromolekularen Vorstellungen auch für die Erfassung der Probleme der makromolekularen Assoziation und Aggregation sind. Wenn hiermit nun schon klarer zu sehen ist, welche Wege in der Bearbeitung des

so wichtigen und interessanten Faserstoffproblems zu beschreiten sind, so muß doch hervorgehoben werden, daß wir tatsächlich noch ziemlich im Qualitativen stehen und daß die kommende Arbeit darauf abzielen muß, die Zusammenhänge quantitativer zu erfassen. Auf einen Punkt sei in diesem Zusammenhang noch aufmerksam gemacht: da es in Zukunft vor allem darauf ankommt, die Eigenschaften natürlicher und synthetischer Faserstoffe mit ihrer makromolekularen Konstitution in engere Beziehung zu setzen, ist es wenig vorteilhaft, wenn man meint, den „micellaren" Charakter der Faserstoffe immer im Auge behalten zu müssen. Es kann im Gegenteil von Nutzen sein, wenn man sich bemüht, den unbestimmten Begriff des Micells zu vermeiden, dem im Faserstoffproblem keine genauere Definition gegeben werden kann und der auch keineswegs gleichbedeutend mit dem Begriff „Kristallit" gesetzt werden darf (denn auch der „Kristallit" der Faser ist kein selbständiges abgeschlossenes Gebilde, wie hier bewiesen worden ist). An Stelle der Bezeichnungen: Micell, intramicellares und intermicellares Quellen, micellarheterogene Reaktion usw. lassen sich genau so gut andere Ausdrücke verwenden, z. B.: Makromolaggregat, molekulare (homogene) Quellung, kapillare (heterogene) Quellung, heterogene Makromolreaktion usw. Man hat davon den Vorteil, daß man sich gleich eine wesentlich direktere Vorstellung von den betreffenden Vorgängen macht.

In späteren Mitteilungen über die Morphologie der Cellulose sollen die gittermäßigen Beziehungen der Hydratcellulose zur nativen Cellulose genauer behandelt werden und die morphologischen Verhältnisse bei den verschiedenen Cellulosederivaten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Staudinger herzlichst für die Anregung dieser Arbeit und für deren dauernde Förderung zu danken.

Über die Stabilität des Molekül- und Ionengitters bei den Halogenwasserstoffen und den Alkalihalogeniden.

Von

Th. Neugebauer.

(Eingegangen am 18. 12. 36.)

Es wird gezeigt, daß die Polarisationsenergie dafür verantwortlich ist, daß die Halogenwasserstoffe zweiatomige Gase, die analog gebauten Alkalihalogenide dagegen Ionenkristalle sind, weil dieselbe nur dann groß sein kann, wenn das Kation ein Proton ist, in entgegengesetztem Falle kann wegen der FERMI-Abstoßung der Ladungswolken, die bei der Molekülbildung frei werdende Polarisationsenergie, die bei der Kristallgitterbildung gewonnene elektrostatische Energie nicht überkompensieren. Die Rechnungen werden im Falle des *HCl* numerisch durchgeführt. Das Ergebnis läßt sich leicht qualitativ auch auf andere Hydride anwenden, solange die Wasserstoffionen als Kationen eingebaut sind. Solche Hydride jedoch, in denen der Wasserstoff das Anion ist, kristallisieren wegen der FERMI-Abstoßung wieder in Ionengittern. Übergangsfälle werden besprochen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist theoretisch herzuleiten, warum die Halogenwasserstoffe, die man ja in einem gewissen Sinne als die einfachsten Alkalihalogenide betrachten kann, nicht zusammenhängende Ionengitter aufbauen, sondern zweiatomige Gase sind, die dann bei tiefen Temperaturen in ein durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehaltenes Molekülgitter übergehen.

Analoge Fragen bezüglich der Wahl des Gittertypes wurden schon öfters theoretisch behandelt. So das Problem, warum *CsCl*, *CsBr* und *CsJ* im *CsCl*-Typ kristallisieren, die übrigen Alkalihalogenide dagegen im Steinsalztyp. BORN und MAYER[1]) führten die Verschiedenheit des Gittertyps darauf zurück, daß im *CsCl*-Typ die VAN DER WAALSschen Energien größer sind und darum im Falle von stark polarisierbaren Ionen diesen Typ stabiler machen können. Eine ähnliche Frage ist auch, warum Wasserstoff ein zweiatomiges Gas, die Alkalien dagegen Metalle sind. Nach den Rechnungen von WIGNER und HUNTINGTON[2]) wäre ein aus Wasserstoffionen und Elektronen aufgebautes Metallgitter tatsächlich instabil und müßte spontan in Wasserstoffmoleküle zerfallen.

Ganz einfach könnte man es auch mit Hilfe der von V. M. GOLDSCHMIDT angegebenen Grenzwerten der Radienquotienten der Kristall-

[1]) BORN, M. und MAYER, J. E., Z. Physik **75** (1932) 1. [2]) WIGNER, E. und HUNTINGTON, H. B., J. chem. Physics **3** (1935) 764.

bausteine[1]) begründen, daß die Halogenwasserstoffe nicht im $NaCl$-Typ (und auch in keinem anderen Koordinationsgitter) kristallisieren können. Das Verhältnis der Ionenradien kann nämlich nach seinen Rechnungen im $NaCl$-Typ nur zwischen 0·41 und 2·44 liegen, dieser Bedingung genügen selbstverständlich die betrachteten Verbindungen nicht. Doch kann man diese Frage so einfach nicht entscheiden; das LiJ entspricht ja auch nicht der angegebenen Regel. Außerdem würden ja die negativen Halogenionen für sich ein flächenzentriertes Gitter wie die Edelgase aufbauen und dies ist bezüglich der Raumausnutzung von kugelsymmetrischen Bausteinen eine vorzügliche Lösung. Halten wir fest an der Auffassung von gegebenen Ionenradien, so müßten sich die Protonen in kleinen Hohlräumen befinden und man könnte es mit Hilfe des GAUSSschen Satzes[2]) über den Mittelwert einer harmonischen Funktion auf einer Kugelfläche beweisen daß das Proton dort nicht im Gleichgewicht bleiben kann, nach der Wellenmechanik ist jedoch auch diese Methode nicht anwendbar.

Die Konstanten der Wasserstoffhalogenidmoleküle wurden schon öfters theoretisch berechnet[3]), die Dissoziationsenergie des Salzsäuremoleküls ist außerdem auch empirisch bekannt. Unser Problem reduziert sich also auf die Frage, die auf ein Ionenpaar fallende Gitterenergie eines hypothetischen Halogenwasserstoff-Ionenkristalls zu berechnen und mit der Dissoziationsenergie der entsprechenden Moleküle zu vergleichen. Die numerischen Rechnungen führen wir zuerst im Falle der Salzsäure durch, weil erstens die Dissoziationsenergie derselben empirisch genau bekannt ist, zweitens weil die Eigenfunktion des Cl^- neuerdings von D. R. HARTREE und W. HARTREE[4]) unter Berücksichtigung des Austausches berechnet wurden, so daß wir jetzt über die Ladungsverteilung in der Elektronenwolke des letzteren Ions sehr zuverlässig informiert sind. Gitterenergien und Gitterkonstanten von Ionenkristallen wurden schon öfters in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet, so von HYLLERAAS[5]) mit Hilfe seiner zur Behandlung des He-Problems hergeleiteten

[1]) NEUBURGER, M. C., Kristallchemie. Stuttgart: F. Enke 1933. [2]) Vgl. z. B. KELLOGG, O. D., Foundations of Potential Theory. S. 83, 211 und 223. Berlin: J. Springer 1929. [3]) PAULING, L., Proc. Roy. Soc. London (A) 114 (1927) 181. KIRKWOOD, J. G., Physik. Z. **33** (1932) 259 und GOMBAS, P. und NEUGEBAUER, TH., Z. Physik **92** (1934) 375. [4]) HARTREE, D. R. und HARTREE, W., Proc. Roy. Soc. London (A) **156** (1936) 45. [5]) HYLLERAAS, E. A., Z. Physik **63** (1930) 771.

Eigenfunktionen das LiH, dann statistisch mit Hilfe des THOMAS-FERMI-Modells das $RbBr$ von LENZ[1]) und JENSEN[2]), außerdem ebenfalls statistisch aber mit Berücksichtigung der VAN DER WAALSschen und der im Gitter noch übrigbleibenden Polarisationsenergie das KCl[3]) und neuerdings mit Hilfe von HARTREEschen und FOCKschen Eigenfunktionen das $NaCl$ von LANDSHOFF[4]). Auf das LiH und LiF wurde außerdem die WIGNERsche Methode von EWING und SEITZ[5]) angewandt, jedoch ohne explizite Berechnung von numerischen Konstanten und JENSEN[6]) erweiterte noch seine statistische Methode.

In unserem Falle wollen wir die Gitterenergie eines hypothetischen Salzsäure-Ionenkristalls im $NaCl$-Typ berechnen; ein Vergleich mit dem $CsCl$-Typ ist überflüssig, da wie wir es schon hervorgehoben haben, in diesen Typ nur aus stark polarisierbaren Ionen aufgebaute Verbindungen kristallisieren. Den ersten und größten Teil der Gitterenergie machen die elektrostatischen Wechselwirkungen der punktförmig gedachten Ionenladungen aus, also

$$E_M = -1{\cdot}7476/\delta, \qquad (1)$$

wo im Zähler die MADELUNGsche Konstante steht und δ die Entfernung von zwei Ionen entgegengesetzten Verzeichens, also die halbe Gitterkonstante ist. Es sei noch bemerkt, daß wir in dieser Arbeit HARTREEsche atomare Einheiten[7]) benutzen. (Die Ladungseinheit in diesem System ist die Ladung des Elektrons, die Längeneinheit der erste BOHRsche Wasserstoffradius, die daraus folgende Energieeinheit $e^2/a_H = 4{\cdot}307 \cdot 10^{-11}$ erg.) Die aus (1) folgenden numerischen Werte sind in der zweiten Zeile der Tabelle 1 eingetragen.

Zweitens müssen wir die bei der Eindringung des Protons in die Elektronenwolke des negativen Chlorions auftretende elektrostatische Energie berücksichtigen:

$$W_c = \Big\{Z - \int_0^\delta f(\varrho)\, d\varrho\Big\}/\delta - \int_\delta^\infty f(\varrho)\, d\varrho/\varrho. \qquad (2)$$

wo $f(\varrho)\, d\varrho$ die Ladung zwischen zwei Kugelschalen, deren Halbmesser um $d\varrho$ verschieden ist, in der Wolke des Cl^- bedeutet. Z ist die Ladung des Atomkerns in unseren Einheiten. Im Steinsalzgitter

[1]) LENZ, W., Z. Physik **77** (1932) 713. [2]) JENSEN, H., Z. Physik **77** (1932) 722. [3]) NEUGEBAUER, TH. und GOMBÁS, P., Z. Physik **89** (1934) 480. NEUGEBAUER, TH., Z. Physik **90** (1934) 693 und **100** (1936) 534. [4]) LANDSHOFF, R., Z. Physik **102** (1936) 201. [5]) EWING, D. H. und SEITZ, F., Physic. Rev. **50** (1936) 760. [6]) JENSEN, H., Z. Physik **101** (1936) 164. [7]) Vgl. z. B. GEIGER-SCHEEL, Handb. d. Physik. 2. Aufl. Bd. XXIV/2. Artikel von H. BETHE, S. 273.

ist jedes Ion von sechs unmittelbaren Nachbarn umgeben, so daß wir (2) noch mit sechs multiplizieren und außerdem die (negative) elektrostatische Energie der punktförmig gedachten und hier in Rede kommenden sechs Nachbarn auf das fragliche Proton subtrahieren müssen, da wir dieselbe schon in (1) berücksichtigt haben, also:

$$E_c = 6\left[\frac{Z - \int_0^{\delta} f(\varrho)\,d\varrho}{\delta} - \int_{\delta}^{\infty}\frac{f(\varrho)\,d\varrho}{\varrho}\right] + \frac{6}{\delta}\,. \tag{3}$$

Die in (3) vorkommenden Integrale können alle aus den HARTREEschen Tabellen numerisch berechnet werden. Die so erhaltenen Resultate sind in der dritten Zeile unserer Tabelle eingetragen.

Als drittes Glied der Gitterenergie kommen jetzt noch die FERMI-Energie der Elektronenwolken und die elektrostatische Energie, die infolge der Überdeckung der Ladungswolken auftritt, hinzu. Da aber das positive Ion in unserem Falle keine Elektronenwolke besitzt, so werden solche Wechselwirkungen nur zwischen den Chlorionen, die entlang der Flächendiagonalen benachbart sind, auftreten. Dieselben kann man z. B. mit Hilfe des THOMAS-FERMI-Modells berechnen, diese Methode macht jedoch die Berechnung von sehr verwickelten numerischen Integralen notwendig. Wir wollen darum die Abstoßungskräfte mit Hilfe einer von LENNARD-JONES und TAYLOR[1]) angegebenen empirischen Formel berechnen, weil erstens diese Formel in allen untersuchten Fällen die Abstoßungskräfte ausgezeichnet wiedergibt und zweitens die Abstoßungsenergie zur Gitterenergie nur kleine Beiträge liefert. Aus der erwähnten Methode folgt also, für die zwischen zwei negativen Chlorionen auftretende Abstoßungskraft:

$$K = 4{\cdot}478 \cdot 10^{-72}/r^9 \text{ dyn} \tag{4}$$

und daraus die Energie

$$W_F = 4{\cdot}478 \cdot 10^{-72}/8\, r^8 \text{ erg}, \tag{5}$$

oder in HARTREEschen Einheiten, wenn wir auch r in a_H-Einheiten ausdrücken:

$$W_F = 2{\cdot}2814 \cdot 10^4/r^8_{a_H}. \tag{6}$$

In unserem Falle handelt es sich um zwölf solche Nachbarn entlang der Flächendiagonalen, also folgt:

$$E_F = \frac{12}{2\,(\sqrt{2})^8} \cdot \frac{2{\cdot}2814 \cdot 10^4}{\delta^8_{a_H}} = \frac{8555{\cdot}2}{\delta^8}\,. \tag{7}$$

---

[1]) LENNARD-JONES, J. E. und TAYLOR, P. A., Proc. Roy. Soc. London (A) **109** (1925) 476.

Die aus dieser Formel berechneten Zahlenangaben sind in der vierten Zeile der Tabelle 1 angegeben.

Es sei noch erwähnt, daß in (4) auch die VAN DER WAALSschen Kräfte (im Gültigkeitsbereich dieser Formel) mitberücksichtigt sind. Da wir aber dieselben auch theoretisch berechnen können, so wollen wir noch die Formel, aus der man diese Energie erhält, angeben. Dieselbe lautet im Falle von zwei gleichen Ionen:

$$W_W = -\frac{6}{r^6} \sum_{m,n}' \frac{|z(0m)|^2 \cdot |z(0n)|^2}{h\{\nu(m0) + \nu(n0)\}}, \tag{8}$$

wo die ν Eigenfrequenzen und die $z(om)$ Matrixelemente bedeuten. Um die numerische Berechnung durchführen zu können, ersetzen wir die im Nenner stehenden Eigenfrequenzen mit einem Mittelwert; das Summenzeichen bezieht sich dann nur auf den Zähler, den wir mit Hilfe eines bekannten matrizentheoretischen Satzes umformen und erhalten:

$$W_W = -\frac{1}{r^6} \frac{6\,|z^2(00)|^2}{2h\bar{\nu}}, \tag{9}$$

wo

$$z^2(00) = \frac{1}{3}\int \varrho^2 f(\varrho)\, d\varrho \tag{10}$$

ist, und $f(\varrho)$ die früher definierte Funktion, deren numerische Werte wir aus den HARTREEschen Tabellen entnehmen, bedeutet. Zur Berechnung von $\bar{\nu}$ verfahren wir folgendermaßen: In der Formel der Polarisierbarkeit führen wir analoge Vereinfachungen, wie in (9) ein, also

$$\alpha = \sum_k' \frac{2\,|z(0k)|^2}{h\nu(k0)} = \frac{2 z^2(00)}{h\bar{\nu}}. \tag{11}$$

Da α empirisch bekannt und $z^2(00)$ gemäß (10) berechenbar ist, so erhalten wir daraus $\bar{\nu}$, das wir dann in (9) einsetzen. HARTREE berechnete (loc. cit.) aus seinen Tabellen, das in (10) stehende Integral zu 38·56. Daraus und mit Hilfe der Polarisierbarkeit des Cl^- $\alpha = 3{\cdot}05 \cdot 10^{-24}$ cm³ folgt:

$$W_W = -463{\cdot}89/r^6 \tag{12}$$

in atomaren Einheiten. Im Steinsalzgitter müssen wir noch solche Ausdrücke über alle Ionen gleichen Verzeichens summieren. Solche Summen wurden von JONES und INGHAM[1]) berechnet, aus der von diesen Autoren angegebenen Tabelle folgt, daß wir (12) mit 1·80674 zu multiplizieren und mit 2 zu dividieren haben, also folgt

$$E = -419{\cdot}06/\delta^6 \tag{13}$$

in atomaren Einheiten. Es ist jedoch zu bemerken, daß die in die

[1]) JONES, J. E. und INGHAM, A. E., Proc. Roy. Soc. London (A) **107** (1925) 636.

Wolke des Cl^- eindringenden Protonen auf die Wolke desselben einen stark verfestigenden Einfluß ausüben werden, so daß die van der Waalssche Energie dadurch bedeutend kleiner werden muß. Es wäre darum nicht gerechtfertigt, die Summe der Fermi-Energie und der elektrostatischen Energie, die infolge der Überdeckung auftritt, in der Gleichgewichtslage so berechnen zu wollen, daß wir das numerische Ergebnis von (13) aus (7) subtrahieren.

Tabelle 1.

δ	2·2	2·4	2·6	2·8	3·0	3·2	3·4
E_M	− 0·7944	− 0·7282	− 0·6722	− 0·6242	− 0·5825	− 0·5461	− 0·5140
E_c	1·4461	0·9142	0·6253	0·4497	0·2966	0·2046	0·1399
E_F	15·5890	7·7718	4·0973	2·2645	1·3040	0·7781	0·4791
ΣE	16·2407	7·9578	4·0504	2·0900	1·0181	0·4366	0·1050

δ	3·6	3·8	4·0	4·5	5·0	5·5	6·0
E_M	− 0·4854	− 0·4599	− 0·4369	− 0·3884	− 0·3495	− 0·3177	− 0·2913
E_c	0·0959	0·0693	0·0474	0·0224	0·0102	0·0043	0·0016
E_F	0·3033	0·1968	0·1305	0·0509	0·0219	0·0102	0·0051
ΣE	− 0·0862	− 0·1938	− 0·2590	− 0·3151	− 0·3174	− 0·3032	− 0·2846

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß das Minimum der Energie zwischen 4·5 und $5\,a_H$ liegen muß, eine numerische Interpolation führt zu dem Resultat $\delta = 4{\cdot}82\,a_H$. Die Gitterenergie ist in diesem Falle $-0{\cdot}3184\,e^2/a_H$. Die gemessene Dissoziationsenergie des HCl-Moleküls ist 4·40 eV[1]), da es sich aber um den Zerfall in neutrale Atome handelt, so müssen wir die Ionisationsenergie des H (13·53 eV) noch hinzuaddieren und die Elektronenaffinitätsenergie des Cl^- (3·75 eV) subtrahieren. Daraus folgt für die zur Dissoziation in Ionen notwendige Energie 14·18 eV = 0·5238 atomare Einheiten. Damit ist es also bewiesen, daß tatsächlich bei der Bildung zweiatomiger Moleküle mehr Energie frei wird. Unsere Resultate sollte man noch bezüglich der Nullpunktsschwingung korrigieren, doch liefert dieselbe nur unwesentliche Beiträge, im Falle des HCl-Moleküls z. B. 0·186 eV.

Die Dissoziationsenergie und der Kernabstand der Salzsäuremolekel können auch theoretisch berechnet werden[2]). Die Energie

[1]) Z. B. Sponer, H., Molekülspektren. Bd. I, S. 27. Berlin: J. Springer 1935.
[2]) Gombás, P. und Neugebauer, Th., loc. cit.

setzt sich aus zwei Teilen zusammen, der erste ist wieder die elektrostatische Energie, die infolge des Eindringens des Protons in die Wolke des Cl^- auftritt. Also

$$W_E = \frac{Z - \int_0^\delta f(\varrho)\,d\varrho}{\delta} - \int_\delta^\infty \frac{f(\varrho)\,d\varrho}{\varrho}. \tag{14}$$

Der zweite Teil ist die Polarisationsenergie der Wolke des Cl^- im Felde des eindringenden Protons, wobei jedoch nicht nur das dem parallelen Felde entsprechende Glied berücksichtigt werden muß, sondern auch weitere Glieder, weil das Feld sehr stark inhomogen ist. Wir entwickeln darum das Potential des Protons nach Kugelfunktionen:

$$V = \frac{1}{R} - \frac{1}{\delta} = \frac{1}{\sqrt{\delta^2 + \varrho^2 - 2\,\delta\,\varrho\cos\vartheta}} - \frac{1}{\delta} = \frac{1}{\delta}\sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos\vartheta)\left(\frac{\varrho}{\delta}\right)^n, \tag{15}$$

wenn $\delta > \varrho$ und

$$V = \frac{1}{\varrho}\sum_{n+1}^{\infty} P_n(\cos\vartheta)\left(\frac{\delta}{\varrho}\right)^n + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\delta}, \tag{16}$$

wenn $\varrho > \delta$ ist. (15) und (16) setzen wir in die quantenmechanische Formel der Polarisationsenergie ein:

$$W_P = -\sum_k{}' \frac{\left|\int \psi_0 V \psi_k^*\,d\tau\right|^2}{h\nu(k0)}, \tag{17}$$

die wir ebenso, wie wir das früher im Falle der VAN DER WAALSschen Energie getan haben, folgendermaßen vereinfachen können:

$$W_P = -\left\{\int \psi_0 V^2 \psi_0^*\,d\tau - \left|\int \psi_0 V \psi_0^*\,d\tau\right|^2\right\} \Big/ h\bar{\nu}. \tag{18}$$

$\bar{\nu}$ erhalten wir aus (11). Bezüglich der Durchführung der Rechnung sei auf die zitierte Arbeit verwiesen, in der die HARTREEschen Tabellen[1]) ohne Austausch, da damals nur die vorlagen, benutzt wurden. Die langwierigen numerischen Integrationen lieferten für die Dissoziationsenergie 11·49 eV = 0·4262 atomare Einheiten. Die aus (14) folgenden numerischen Werte haben wir aber auch in dieser Arbeit, und zwar mit Hilfe der neuen Tabellen mit Austausch berechnet. Benutzen wir diese Zahlenangaben, so folgt für die Dissoziationsenergie 0·5340 e^2/a_H = 14·45 eV, also ein Wert, der zu dem gemessenen ganz nahe steht. Es ist auch leicht zu verstehen, warum derselbe etwas zu groß ist. Die Polarisationsenergie müßte nämlich, wenn man dieselbe auch mit Hilfe der neuen Tabellen berechnen würde, etwas kleiner ausfallen, weil die Elektronenwolke mehr zusammengezogen ist. Es sei noch erwähnt, daß man selbstverständlich auch

[1]) HARTREE, D. R., Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 282.

bei der Berechnung des hypothetischen Ionenkristalls zu (17) analoge Polarisationsenergien berechnen müßte. Da jedoch sechs oktaedrisch angeordnete Protonen in die Wolke des Cl^- eindringen, heben sich alle Glieder, die von den Reihenentwicklungen (15) und (16) herrühren, ganz bis zu dem vierten auf[1]) und dasselbe würde nur mehr ganz kleine Beiträge zur Gitterenergie liefern.

Die Dissoziationsenergien der übrigen Halogenwasserstoffe sind nicht bekannt. Wir wissen jedoch, daß dieselben alle zweiatomige Gase sind, die bei tiefen Temperaturen bei Erhaltung ihrer molekularen Struktur in Molekülgitter übergehen. HF baut ein Gitter auf, in dem infolge des großen Dipolmoments seiner Moleküle dieselben ausgerichtet sind und nur um ihre Gleichgewichtslage pendeln. HCl und HBr haben kleinere Dipolmomente und sind darum dimorph. HCl ist oberhalb 98° K kubisch flächenzentriert, unterhalb dagegen rhombisch flächenzentriert, die Umwandlung rührt von dem Übergang der Moleküle aus dem Pendeln bei tiefer Temperatur in die Rotation her. Analoge Verhältnisse liegen auch beim HBr vor. HJ ist tetragonal flächenzentriert, besitzt keine Dimorphie, was mit seinem kleinen Dipolmoment zusammenhängt, jedoch einen Umwandlungspunkt aus dem Pendeln in die Rotation. Die Deutung aller dieser Tatsachen rührt von K. Clusius[2]) her.

Die Gitterenergien eines hypothetischen Ionenkristalls der übrigen Halogenwasserstoffe können wir ganz einfach und roh so berechnen, daß wir für die negativen Halogenionen die Goldschmidtschen empirischen Atomradien benutzen und die Gitterkonstante einfach unter der Annahme berechnen, daß die Halogenionen, die im Steinsalzgitter ein flächenzentriertes Gitter aufbauen, sich entlang der Flächendiagonalen berühren. Mit Hilfe der Gitterkonstante lassen sich dann auch die elektrostatischen Energien, die ja immer den wesentlichsten Teil der Gitterenergie ausmachen, der aus punktförmigen Ionen aufgebauten Gitter berechnen. In der Tabelle 2 stehen in der zweiten Spalte die Goldschmidtschen Atomradien in Å-Einheiten, in der dritten die daraus berechneten halben Gitterkonstanten und in der vierten die elektrostatische Energie.

---

[1]) Neugebauer, Th., Z. Physik **95** (1936) 717. [2]) Clusius, K., Z. Elektrochem. **39** (1936) 598. Pauling, L., Physic. Rev. **36** (1930) 430. Bezüglich des Gittertyps der Halogensäuren vgl. Simon, F. und v. Simson, Cl., Z. Physik **21** (1924) 168; Natta, G., Nature **126** (1930) 97 und **127** (1931) 235; Simon, F. und Ruhemann, H., Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 389.

Tabelle 2.

	r	δ_{a_H}	E_M
F^-	1·33	3·56	−0·491
Cl^-	1·81	4·87	−0·359
Br^-	1·96	5·24	−0·333
J^-	2·19	5·86	−0·298

Die Gitterkonstante des HCl ist von der nach der genaueren Methode berechneten kaum verschieden; die Energie kann man auch noch als eine Annäherung der früher berechneten betrachten. Daraus ist zu hoffen, daß das auch bei den übrigen Halogenwasserstoffen der Fall ist. Die Dissoziationsenergien der entsprechenden Moleküle können wir aber nicht so einfach berechnen, weil die Polarisationsenergien in diesem Falle die ausschlaggebende Rolle spielen.

Es sei noch erwähnt, wie sich die Instabilität unseres hypothetischen Salzsäure-Ionenkristalls zeigen würde. Die elektrostatische Anziehung der Ionen bestimmt die Gitterkonstante zu 9·64024 a_H, da aber das Eindringen der Protonen in die Wolke des Cl^- mit einem großen Gewinn von Polarisationsenergie verbunden ist, so werden dieselben ihre symmetrische Lage verlassen und in ein negatives Ion eindringen. Da aber nur das Eindringen eines Protons mit dem Freiwerden einer größeren Energie verbunden ist, so muß der Kristall in einzelne Moleküle zerfallen. Das früher durch elektrostatische Kräfte zusammengehaltene Gitter wird jetzt nur mehr durch die kleinen VAN DER WAALSschen Kräfte zusammengehalten, die Gitterkonstante vergrößert sich dabei auf 10·407 $a_H = 5·5$ Å (nach den Messungen von SIMON und v. SIMSON).

Bei den Alkalihalogeniden liegt dagegen ganz der entgegengesetzte Fall vor. Da auch das Kation eine Elektronenwolke besitzt, kann es in die Wolke des Anions eben wegen der FERMI-Abstoßung der Elektronen kaum eindringen. Daraus folgt, daß in so einem Molekül die Polarisationsenergie nicht viel ausmachen kann, weil die Ionen zu weit voneinander entfernt sind. Der Gewinn an elektrostatischer Energie bei der Bildung eines Ionenkristalls wird darum immer den Verlust an Polarisationsenergie überkompensieren.

Unsere Resultate können leicht auf andere Hydride erweitert werden. Wasser, H_2S und H_2Se kristallisieren in Molekülgittern, werden jedoch die H^+ mit Alkaliionen ersetzt, so kristallisieren die entstehenden Stoffe in Ionengittern. So z. B. die Oxide und Sulfide vom Li und Na alle im CaF_2-Typ. Die Hydride der dreiwertigen

Anionen sind ebenfalls Gase, die bei niederen Temperaturen in Molekülgitter übergehen. Ammoniak, PH_3, AsH_3 und SbH_3 gehören hierher, der erste Stoff kristallisiert im NH_3-, die folgenden im PH_3-Typ. Analog sind auch bei tiefer Temperatur siedende Gase, das Methan, das SiH_4 usw. In vielen solchen Fällen handelt es sich darum, daß bei Hydriden das Kation ein Proton ist, das sehr tief in die Elektronenwolke des Anions eindringen kann, weil es eben keine Elektronen besitzt und darum keine Fermi-Abstoßung dem Eindringen entgegenwirkt, wird aber der Wasserstoff durch ein anderes Kation ersetzt, so erlaubt die Fermi-Abstoßung ein tiefes Eindringen nicht mehr und darum kann die bei der Molekülbildung frei werdende kleine Polarisationsenergie, die bei der Kristallbildung frei werdende elektrostatische Energie nicht mehr überkompensieren. Damit sei jedoch nicht behauptet, daß nicht auch infolge anderer Ursachen ein Molekülgitter entstehen kann. An unserem Resultat ändert das auch nichts, daß in einigen Fällen die in das Anion eindringenden Protonen fast oder ganz so symmetrisch angeordnet sind, daß sie, solange man nur die von dem parallelen Felde herrührende Polarisation berücksichtigt, ihre Wirkung gegenseitig aufheben, weil ja das Feld immer stark inhomogen ist. Ganz anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den Hydriden, in die der Wasserstoff als Anion eingebaut ist und darum zwei Elektronen besitzt. In diesem Falle verhindert es eben wieder die Fermi-Abstoßung der Ladungswolken, daß die Polarisationsenergie bei der Molekülbildung groß werden soll. Tatsächlich kristallisieren z. B. die Hydride der Alkalimetalle alle im $NaCl$-Typ. Es kommen aber auch hier Übergangsfälle vor. Die Lithiumhalogenide haben alle ein Gitter vom $NaCl$-Typ, die zwei Elektronen des Li^+ genügen also schon dazu, daß ein Ionengitter entsteht, NLi_3 besitzt dagegen ein Molekülgitter vom selben Typ wie NH_3. Als einen anderen Übergangsfall könnte man noch die Wasserstoffaufnahme des Palladiums erwähnen.

Zum Schluß sei es noch bemerkt, daß wir in unserem Gedankengang immer das Ionenmodell benutzt haben, was nicht in jedem Falle streng richtig ist, doch wird immer ein gewisser Übergang dazu verwirklicht sein.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität.

Dezember 1936.

Über die Streuung von Röntgenstrahlen an gasförmigen Alkoholen und die Grenzen der Anwendbarkeit des Verfahrens bei leichten Molekülen.

Von

Rembert Ramsauer in Würzburg.

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 36.)

Es werden Messungen der Streuung von Röntgenstrahlen an Alkoholdämpfen mitgeteilt und auf Grund der DEBYEschen Theorie der Röntgenstreuung ausgewertet, wobei entstehende Schwierigkeiten durch eine Änderung des Auswertungsverfahrens behoben werden können.

Die Auswertung der Streuaufnahmen an Alkoholen nach diesem Verfahren ergibt für den $C-O$-Abstand den Wert 1 46 Å und führt zu qualitativen Aussagen über die Struktur der verschiedenen aliphatischen Alkohole. Die Diskussion der Ergebnisse bestätigt den elektronegativen Charakter des Wasserstoffes in der aliphatischen $C-H$-Bindung. Die quantitativen Ergebnisse erfordern schließlich eine Klärung des Strukturbegriffes. Abschließend werden die praktischen Grenzen der Anwendbarkeit der Röntgenstreuung für Strukturforschungen bei organischen Molekülen erörtert.

Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung wurde begonnen als Vorarbeit zur Erforschung des molekularen Ordnungszustandes in flüssigen Alkoholen mit Hilfe von Röntgenstreuung. Um die für den Ordnungszustand wesentlichen zwischenmolekularen Größen von den innermolekularen trennen zu können, schien es zweckmäßig, zunächst den innermolekularen Streubeitrag durch Streuaufnahmen an gasförmigen Alkoholen zu bestimmen. Bei dem Versuch der Auswertung der so gewonnenen Streukurven ergaben sich jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten, die es erforderlich machten, unter Hintansetzung der ursprünglichen Absicht zunächst einmal die Gasinterferenzen der Alkohole einer eingehenden Diskussion zu unterziehen.

Theorie der Streuung.

Für die Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen ist von DEBYE[1]) eine Theorie entwickelt worden, die eine Auswertung der experimentell

[1]) Einzelheiten der Theorie — Ableitung und Hinweise auf die Originalliteratur — siehe TRIESCHMANN, H. G., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik 8, II. Leipzig 1936.

gewonnenen Streuaufnahmen möglich macht. Nach DEBYE ist das Verhältnis der Streuintensität J in der Richtung ϑ zur Primärintensität J_0 gegeben zu

$$\frac{J}{J_0} = \frac{a_e^2}{R^2} \cdot \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} \left[\sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} + \sum_\nu Z_\nu S_\nu P \right].$$

Dabei sind $a_e = e_0^2/mc$ (e_0 = Elementarladung, m = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit) und R = Radius der Filmkammer. $(1+\cos^2\vartheta)/2$ ist der THOMSONsche Polarisationsfaktor. Das erste Summenglied gibt den Anteil der kohärenten Strahlung der Streuintensität. f_i und f_j sind die Atomformfaktoren des i-ten und j-ten Atoms, durch die die Verteilung der Elektronen im Atom und die durch diese Verteilung bedingte Abweichung von der klassischen Streuung berücksichtigt wird. $x_{ij} = 4\pi l_{ij} (\sin \vartheta/2)/\lambda$, wobei l_{ij} der Abstand des i-ten vom j-ten Atom ist. Das zweite Summenglied berücksichtigt den inkohärenten Anteil der Streustrahlung. S_ν ist die inkohärente Streuamplitude des ν-ten Atoms mit der Ordnungszahl Z_ν, berechnet nach HEISENBERG und BEWILOGUA[1]), und P eine relativistische Korrektur der inkohärenten Strahlung[2]). Die von HEISENBERG gegebene Berechnung der inkohärenten Streuung ist gültig bis zu etwa $Z = 6$ abwärts. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß also die bei der Streuung an Alkoholen wesentlich beteiligten C-Atome an der unteren Grenze der Gültigkeit der Berechnung liegen.

Experimentelle Anordnung und Auswertung der Ergebnisse.

Die für die Herstellung der Streukurven der gasförmigen Alkohole benutzte experimentelle Anordnung war die früher bereits von uns für Streuaufnahmen an mono- und disubstituierten Halogenbenzolen angewandte[3]). Die Röhre mußte in Anbetracht der geringen Streuintensität der Alkohole ziemlich hoch belastet werden (35 bis 40 kV und 16 bis 20 mA). Die Belichtungsdauer betrug 3 bis 4 Stunden. Die Strahlung wurde mit einer Ni-Folie gefiltert, jedoch bleibt offen, ob bei der gewählten Belastung nicht noch mit einem merklichen Beitrag von Strahlung anderer Wellenlängen zu rechnen ist.

Die Streukammer und ihre Zuleitungen wurden elektrisch geheizt und die Konstanz der Temperatur mit einem Thermoelement

[1]) HEISSENBERG, W. und BEWILOGUA, L., Physik. Z. **32** (1931) 737 ff. Vgl. auch TRIESCHMANN, H. G., a. a. O., S. 128 ff. [2]) Näheres siehe TRIESCHMANN, H. G., a. a. O., S. 131. [3]) SCHOPPE, R. und WOLF, K. L., Z. ges. Nat. **1** (1935) 67, 122. SCHOPPE, R., Diss., Kiel 1935 und Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 461.

geprüft. Die Temperatur lag jeweils 10° bis 20° über dem Siedepunkt der gemessenen Substanz.

Gemessen wurden: Methylalkohol (85°), Äthylalkohol (90°), *n*-Propylalkohol (120°), Isopropylalkohol (95°), *n*-Butylalkohol (135°), Isobutylalkohol (130°) und Tertiärbutylalkohol (95°). Die Aufnahmen wurden mit einem lichtelektrischen Registrierphotometer ausgemessen[1]) (Übersetzungsverhältnis 1:2) und (auf Grund von Sektorintensitätsmarken) auf Intensitäten umgerechnet[2]). Weiterhin war, da nicht das von R. SCHOPPE beschriebene halbkreisförmig gebogene Fenster[3]) sondern ein ebenes benutzt wurde, eine Korrektur nötig, die die verschiedenen Längen der Absorptionswege berücksichtigt[4]).

Da die absoluten Intensitäten der experimentellen Streustrahlung nicht bekannt sind und nur die durch Gleichsetzen der Intensitätswerte der theoretischen und experimentellen Kurve an einer Stelle gewonnenen Relativwerte verglichen zu werden brauchen, vereinfacht sich die theoretische Gleichung für die Streuintensität J. Es wird

$$J \approx \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left[\sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} + \sum_\nu Z_\nu S_\nu P \right].$$

Für einen bestimmten Streuwinkel ϑ ist J also nur noch eine Abhängige von drei zunächst unbestimmten Größen:

$$J_{\vartheta = \mathrm{const.}} = F(f_i;\, f_j;\, l_{ij}).$$

Um nun zu Aussagen über das hier vor allem interessierende l_{ij} zu kommen, ist es notwendig, über f_i und f_j — in diesem Fall f_H, f_O und f_C — bestimmte Annahmen zu machen.

Atomformfaktoren.

Die Atomformfaktoren sind aus den Berechnungen von JAMES und BRINDLEY[5]) bekannt. Da diese Berechnung aber von der Voraussetzung der kugelsymmetrischen Verteilung der Ladungen ausgeht, wird zu prüfen sein, wie weit mit diesen Atomformfaktoren die Verhältnisse bei den Alkoholen zu beschreiben sind. Damit im Zu-

[1]) Die Ausphotometrierung der Aufnahmen geschah auf der Kieler Sternwarte. Für die erwiesene Unterstützung und insbesondere für die Durchführung der Registrierung durch Herrn Dr. BAUMBACH sei auch an dieser Stelle noch einmal gedankt. [2]) Vgl. TRIESCHMANN, H. G., a. a. O., S. 169 ff. [3]) SCHOPPE, R., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 461. [4]) TRIESCHMANN, H. G., a. a. O., S. 171 ff. [5]) JAMES, R. W. und BRINDLEY, G. W., Philos. Mag. **12** (1931) 81. — Die von mir benutzten Atomformfaktoren sind angegeben bei H. G. TRIESCHMANN (a. a. O.) im Anhang.

sammenhang steht die Frage, in welcher Weise die Wasserstoffatome berücksichtigt werden sollen. Wenn eine chemische Bindung vorliegt, wird stets mit einer Symmetriestörung zu rechnen sein, und zwar wird die Störung um so stärker, je mehr von den Gesamtelektronen Bindungselektronen sind. Beim gebundenen Wasserstoff tritt diese Störung also besonders stark in Erscheinung und der unter Voraussetzung der Kugelsymmetrie berechnete f_H-Wert beschreibt sicher nicht die tatsächlichen Verhältnisse. Vielmehr wird man annehmen dürfen, daß der Wasserstoff fast ganz in die Hülle des Bindungspartners eingebaut ist, so daß es sinnlos wird, von getrennten negativen Ladungsschwerpunkten (und solche werden mit Röntgenstrahlen gemessen) des Wasserstoffes und Kohlenstoffes zu sprechen. Es erscheint daher zweckmäßig, die CH_3-Gruppe als eine Einheit zu betrachten und statt des Atomformfaktors des Kohlenstoffes den dieser Atomgruppe zu nehmen. Man kann dabei voraussetzen, daß die Ladungsverteilung dieser Gruppe näherungsweise der eines Kohlenstoffatoms mit 9 statt 6 Elektronen entspricht. Dabei bleibt allerdings die Störung der äußeren Hülle der Ladungswolke durch die Wasserstoffkerne zunächst unberücksichtigt. Die Annahme der symmetrischen Ladungsverteilung braucht jedoch noch nicht unbedingt fallen gelassen zu sein. Zum mindesten wird die Forderung nach Symmetrie besser erfüllt sein, als das bei getrennter Berücksichtigung des Wasserstoffes der Fall sein würde.

Bei der Auswertung der Streuaufnahmen der Alkohole wird man also näherungsweise für die CH_3- und die CH_2-Gruppen die Atomformfaktoren von C^{3-} bzw. C^{2-} und entsprechend für die OH-Gruppe den Atomformfaktor von O^- setzen dürfen.

Daß dieses von Bewilogua vorgeschlagene[1]) Verfahren der Einbeziehung der Wasserstoffstreuung berechtigt ist, hat Kaiser[2]) am Benzol und Richter[3]) am Methan und am Trimethylamin nachgewiesen. Beim Benzol ergibt sich mit einem Atomformfaktor des einfach ionisierten Kohlenstoffes C^- die beste Übereinstimmung zwischen der theoretischen und der experimentellen Streukurve, während weder die gesonderte Berücksichtigung noch die völlige Vernachlässigung der H-Atome zu einer Übereinstimmung führen. Beim Methan soll nach Richter gute Übereinstimmung erzielt werden bei der Rechnung mit einem Atomformfaktor C^{4-} und für

[1]) Bewilogua, L., Physik. Z. **33** (1932) 688. [2]) Kaiser, R., Physik. Z. **36** (1935) 92. [3]) Richter, H., Physik. Z. **36** (1935) 85.

Trimethylamin führt die Rechnung mit C^{3-} für die CH_3-Gruppe zu befriedigenden Ergebnissen.

Die Berechnung der Atomformfaktoren nach der Methode der Interpolation (JAMES und BRINDLEY[1])) geschieht in der Weise, daß der Anteil der Elektronen jeder Schale zunächst für sich berechnet wird, wobei wesentlich eingeht ein von der Kernladungszahl und der Schalennummer abhängiger Abschirmungsfaktor s, der aus den Tabellen von JAMES und BRINDLEY bekannt ist. Berechnet man nun die Atomformfaktoren der ionisierten Atome, so ändert sich gegenüber dem neutralen Atom in den inneren Schalen nichts. In der äußeren Schale dagegen sind jetzt mehr (oder weniger) Elektronen wirksam und der Abschirmungsfaktor ändert sich (wird größer bei negativen und kleiner bei positiven Ionen). Genaue Angaben über den neuen Abschirmungsfaktor fehlen und es müssen, wenn die Rechnung durchführbar sein soll, mit aus allgemeinen Überlegungen wahrscheinlichen Abschirmungsfaktoren gerechnet werden. Dadurch sind die genommenen Werte für die Atomformfaktoren mit einer gewissen Ungenauigkeitbehaftet. Für unsere Rechnung ist dies insofern nicht entscheidend, als die Wahl des $f_{C^{3-}}$ bzw. $f_{C^{2-}}$ für die CH_3-Gruppen ohnehin schon ein Näherungsverfahren darstellt.

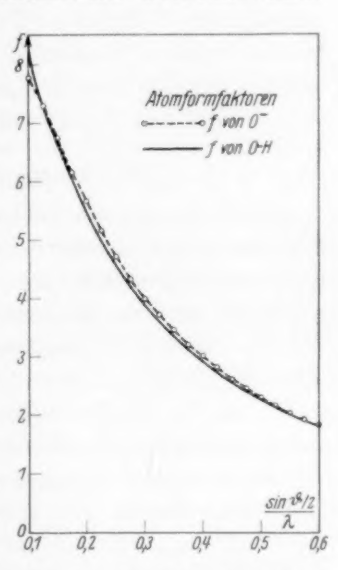


Fig. 1. Vergleich der Atomformfaktoren von O^- und OH.

Versuchsweise durchgeführte Berechnungen mit den durch Interpolation ermittelten Atomformfaktoren ergaben, daß bei bester Näherung die größte Einfachheit der Rechnung erzielt wird, wenn für die Kohlenstoffgruppen stets $f_{C^{2-}}$ gewählt wurde ohne weitere Berücksichtigung der H-Atome. Für die OH-Gruppe wird am besten mit f_{O^-} gerechnet. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, weicht dieser Atomformfaktor in seinem Verlauf nur ganz unwesentlich ab von dem aus den Atomformfaktoren f_H und f_O und der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen berechneten Atomformfaktors der OH-

[1]) JAMES, R. W. und BRINDLEY, G. W., a. a. O.

Gruppe, so daß die Verwendung des Atomformfaktors f_{O^-} hinreichend gerechtfertigt erscheint.

Die Festlegung der Größen der zu wählenden Atomformfaktoren geschah unter den Voraussetzungen, 1. daß für eine Gruppe von mehreren Atomen ein Streumittelpunkt angenommen werden darf, 2. daß dieser Streumittelpunkt der Ladungsschwerpunkt der Atomgruppe ist und 3. daß die Ladung symmetrisch um diesen Ladungsschwerpunkt verteilt ist und daher durch die durch Interpolation gewonnenen Werte von $f_{C^{2-}}$ und f_{O^-} beschrieben werden kann. Diese letzten Voraussetzungen sind sicherlich nur bedingt erfüllt, und wir werden bei der Besprechung der Ergebnisse noch einmal die Haltbarkeit der Annahmen prüfen müssen.

Abänderung des Auswertungsverfahrens.

Von der mit der Wahl der Atomformfaktoren verbundenen Erschwerung der Auswertung der experimentellen Streukurven wird man verhältnismäßig frei, wenn man beim Vergleich der experimentellen und der berechneten Intensitäten den von der Änderung des Abstandes l_{ij} abhängigen Teiles der experimentellen Streuintensität allein betrachten kann. Dies ist in folgender Weise zu erreichen:

Nach der Theorie soll, wenn an einer Stelle die relativen Intensitäten gleichgesetzt sind, sein

$$J_{\text{exp.}} = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left[\sum_i\sum_j f_i f_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} + \sum_\nu Z_\nu S_\nu P\right].$$

Dividiert man die Gleichung durch $(1+\cos^2\vartheta)/2$ und trennt auf der linken Seite die Glieder, die von l_{ij} bzw. von $\sin x_{ij}/x_{ij}$ abhängig sind, von denen, die nur von f_i und f_j abhängen, so ergibt sich

$$\frac{J_{\text{exp.}}}{(1+\cos^2\vartheta)/2} = J'_{\text{exp.}} = A(f_i; f_j; S_\nu) + B\left(f_i; f_j; \frac{\sin x}{x}\right).$$

Durch weitere Umformung

$$J'_{\text{exp.}} - A(f_i; f_j; S_\nu) = B\left(f_i; f_j; \frac{\sin x}{x}\right) = B_{\text{exp.}}$$

erhält man den Teil des J_{exp}, in den die Abhängigkeit der Streuung von den Gliedern von $\sin x/x$ eingeht. Dieser Anteil $B_{\text{exp.}}$ gibt die gewünschte Kurve, deren Verlauf in erster Linie bestimmt ist durch l_{ij}. Aus der Lage der Minima und Maxima dieser Kurve muß die Bestimmung der in die Streuung eingehenden Abstände möglich sein. Daß im wesentlichen nur das erste Minimum hinreichend hervortritt,

ist durch den Charakter der $\sin x/x$-Funktion bedingt, deren maximale Amplituden mit der Laufzahl der Extrempunkte sehr schnell abfallen.

Dies neue Verfahren der Auswertung der experimentellen Kurve stellt nichts anderes dar als eine bessere Sichtbarmachung der der Streukurve eingeprägten Maxima und Minima durch Differenzbildung, ein Verfahren, das auch sonst in der Physik seine Anwendung findet. Die Extrempunkte der Streukurven sind — abgesehen von Fällen mit stark unsymmetrischen Atomhüllen — für kleine $(\sin \vartheta/2)/\lambda$ wesentlich bestimmt durch den periodischen Verlauf der $\sin x/x$-Funktion. Überlagert sich nun diesem periodischen Verlauf eine kontinuierlich abfallende Kurve, so verschwinden, wenn die Werte der kontinuierlichen Kurve groß sind gegenüber den Werten der $\sin x/x$-Funktion, die Maxima und Minima im Gesamtverlauf fast ganz. Bei der Berechnung des Methylalkohols z. B. zeigte sich, daß die theoretische Streukurve in der Gegend des experimentellen Extrems bei $(\sin \vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}250$ eine Wellung zeigte, die aber so gering war, daß sie bei normaler Auftragung fast nicht hervortrat und in ihrer genauen Lage nicht zu bestimmen war. Eine Entscheidung, welcher Abstand für die CH_3-OH-Länge die beste Übereinstimmung ergab, war auf diesem Wege nicht möglich, während die Betrachtung der $B_{\text{exp.}}$-Kurve eine genauere Bestimmung von l_{CH_3-OH} zuließ.

Mit den aus dem Verlauf von $B_{\text{exp.}}$ gewonnenen Abständen wurde in allen Fällen dann noch die Übereinstimmung der Gesamtintensität geprüft. Es zeigte sich, daß mit den nach dem neuen Verfahren berechneten Abständen auch die Gesamtübereinstimmung die verhältnismäßig beste war. Dabei bedeutet „Übereinstimmung“ in erster Linie gleiche Lage der Maxima und Minima der Streukurven und erst in zweiter Linie gleiche Höhe der Extreme und stets gleiche Intensität im Gesamtverlauf. — Es sei ausdrücklich betont, daß in keinem Fall die Gesamtübereinstimmung so gut ist, daß allein daraus Aussagen über die Abstände in den Molekülen erlaubt sein können. Die Gründe dafür sind einmal experimenteller Natur[1]). Dann aber machen sich hier — insbesondere in der Verschiedenheit der Amplituden der theoretischen und experimentellen Kurven — die durch die näherungsweise Wahl der Atomformfaktoren bedingten Fehler bemerkbar und

[1]) Eine nochmalige experimentelle Überprüfung der Ergebnisse unter besonderer Berücksichtigung der aus der theoretischen Bearbeitung als wichtig erkannten Gesichtspunkte war leider nicht möglich, da die benutzte Apparatur wegen Ortswechsels nicht mehr zur Verfügung stand.

weiterhin ist fraglich, ob die inkohärente Streuung der C-Atome ganz richtig einbezogen worden ist.

Ergebnisse.

1. Methylalkohol. Die Anwendung des beschriebenen Verfahrens gestaltet sich beim Methanol besonders einfach, da hier nur ein Abstand l_{CH_3-OH} in die Streuung eingeht. Nach der Theorie ist:

$$J = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left[2 f_{C^{2-}} f_{O^-} \frac{\sin x}{x} + f_{C^{2-}}^2 + f_{O^-}^2 + 8\,PS_O + 6\,PS_C + 4\,PS_H\right].$$

Durch Gleichsetzung der theoretischen und experimentellen Werte von J bei $(\sin\vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}250$[1]) läßt sich daraus der Verlauf der Kurve $\sin x/x_{\mathrm{exp.}}$ berechnen.

Die so berechnete Kurve (Fig. 2) zeigt ein Minimum bei $(\sin\vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}245$. Daraus ergibt sich also, da das Minimum der

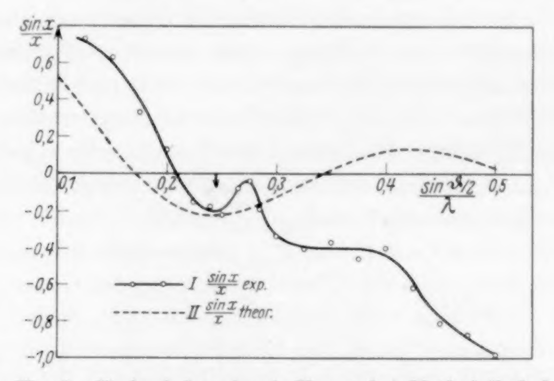


Fig. 2. Verlauf der $\sin x/x$-Kurve bei Methylalkohol.

$\sin x/x$-Funktion bei $x = 4{\cdot}50$ liegt, $4\pi l \cdot 0{\cdot}245 = 4{\cdot}50$, was einem Abstand von $1{\cdot}46$ Å entspricht. Nimmt man als die Grenzen des Minimums an $0{\cdot}2375$ und $0{\cdot}2525$, so ergibt sich für diesen Abstand ein

[1]) Der günstigste Punkt dieser beliebig zu wählenden Stelle der Gleichsetzung ist grundsätzlich ein Minimum der Streuintensität. In unserer gesamten Rechnung wurde jedoch stets bei $(\sin\vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}250$ gleichgesetzt, da sich zeigte, daß unter Umständen durch geschickte Wahl dieser Stelle eine bessere Gesamtübereinstimmung vorgetäuscht werden kann (in den Fällen besonders, wo nur schwache Maxima der Intensitäten vorhanden sind) und eine Bewertung der verschiedenen Übereinstimmungen erschwert ist. In Fig. 17 ließe sich durch andere Wahl der Gleichsetzungsstelle bei Kurve II z. B. eine wesentlich besser scheinende Gesamtübereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve erzielen, der Vergleich mit dem Verlauf von Kurve III würde dann aber nicht einwandfrei sein.

Fehler von $\pm 0\cdot05$ Å. In Wirklichkeit dürfte die Fehlergrenze wegen der bei der Rechnung benutzten Näherungsgrößen noch etwas größer sein[1]).

In ihrem Gesamtverlauf entspricht die $\sin x/x_{\text{exp.}}$-Kurve keineswegs dem Verlauf der mit $l = 1\cdot46$ Å berechneten $\sin x/x$-Funktion. Es liegt nämlich in der Natur des Verfahrens, daß sich die Meßfehler sehr stark bemerkbar machen. In Tabelle 1 ist an einigen Beispielen gezeigt, wie stark experimentelle Unsicherheiten der Intensitäten in den Verlauf der B_{exp}-Kurve eingehen. Eine Abweichung der Intensität von $1\cdot44$% beim Methylalkohol macht sich beim $B_{\text{exp.}}$ als Fehler von fast 20% bemerkbar. Bei anderen Alkoholen liegen die Verhältnisse ähnlich. — Die Ungenauigkeit der benutzten Atomformfaktoren tritt hervor in der Neigung der Kurve $B_{\text{exp.}}$ zur Abszisse. Diese Fehler wirken sich verhältnismäßig am geringsten beim ersten Minimum aus, auf dessen Umgebung die Diskussion daher beschränkt bleibt.

Tabelle 1.

	$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	$J_{\text{exp.}}$	Fehler des $J_{\text{exp.}}$ in %	$B\left(\frac{\sin x}{x}\right)_{\text{exp.}}$	Fehler des $B_{\text{exp.}}$ in %
Methylalkohol	0·200	$0\cdot69 \pm 0\cdot01$	1·44	$4\cdot28 \pm 0\cdot84$	19·63
	0·400	$0\cdot17 \pm 0\cdot01$	5·88	$4\cdot50 \pm 1\cdot25$	27·78
Tertiär-Butylalkohol	0·200	$0\cdot71 \pm 0\cdot01$	1·41	$14\cdot05 \pm 0\cdot94$	6·69
	0·400	$0\cdot46 \pm 0\cdot01$	2·17	$10\cdot98 \pm 1\cdot43$	13·02

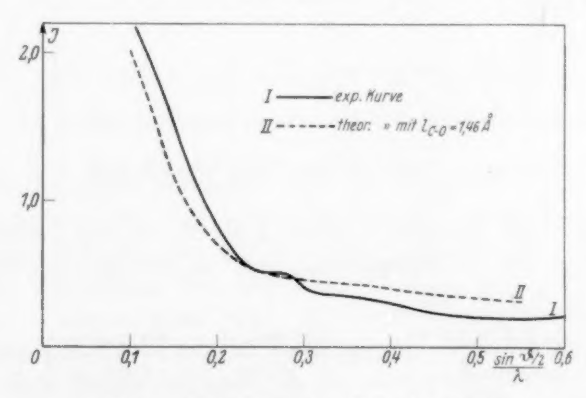


Fig. 3. Streukurve des Methylalkohols.

Die Gesamtübereinstimmung der experimentellen und theroretischen Kurve ist mit $l_{C-O} = 1\cdot46$ Å nicht sehr gut (vgl. Fig. 3). Eine

[1]) Über die Übereinstimmung dieses Wertes mit anderen Messungen siehe später.

bessere Übereinstimmung ist indes auch nicht mit anderen Werten für l zu erzielen. Bei den weiteren Berechnungen an Alkoholen wurde also mit $l_{C-O} = 1{\cdot}46$ Å gerechnet. Der Abstand der aliphatischen Kohlenstoffatome ist mit $l_{C-C} = 1{\cdot}51$ Å aus anderen Messungen[1]) hinreichend bekannt, so daß unter Zugrundelegung dieser Abstandswerte eine Besprechung der Streuaufnahmen der anderen Alkohole möglich ist.

2. Tertiärbutylalkohol. Wenn mehr als eine Streuperiode wirksam sind und das Glied $B_{\text{theor.}}$ nicht so einfach gebaut ist, wird durch Variation der Abstände eine möglichst gute Übereinstimmung des experimentellen und theoretischen Verlaufes von $B_{\text{exp.}}$ gesucht. Am Beispiel des Tertiärbutanols mag dies noch gezeigt sein:

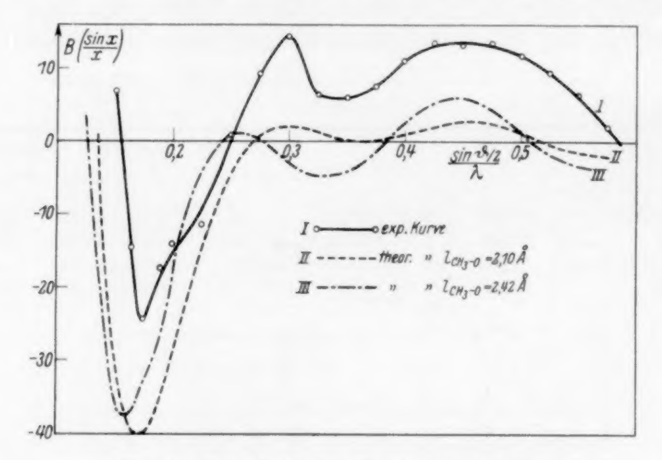


Fig. 4. $B\,(\sin x/x)$ des Tertiärbutylalkohols.

Legt man für Tertiärbutylalkohol als Modell das „theoretische" Tetraeder mit der OH-Gruppe und den CH_3-Gruppen an den Ecken zugrunde, so ergibt sich:

$$J = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\Big[2 f_C f_O \Big(\frac{\sin x_{C-O}}{x_{C-O}} + 3\,\frac{\sin x_{CH_3-O}}{x_{CH_3-O}}\Big)$$
$$+ 6 f_C^2 \Big(\frac{\sin x_{C-C}}{x_{C-C}} + \frac{\sin x_{CH_3-CH_3}}{x_{CH_3-CH_3}}\Big) + f_O^2 + 4 f_C^2 + 8 P S_O + 6 P 4 S_C + 10 P S_H\Big].$$

Nach den entsprechenden Umformungen ergibt sich $B_{\text{exp.}}$ (Kurve I in Fig. 4 mit einem Minimum bei $(\sin\vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}175$). Durch Einsetzen

[1]) Vgl. dazu ausführlich TRIESCHMANN, H. G., a. a. O.

der Abstände und ihrer Variation wird nun versucht, eine Kurve $B_{\text{theor.}}$ zu erhalten, die ebenfalls ein Minimum bei $(\sin \vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}175$ hat. Bei der Variation werden die Abstände $C-OH$ und CH_3-C konstant gehalten, zumal sich zeigt, daß geringe Veränderungen dieser Abstände sich kaum bemerkbar machen. Wählt man für den Abstand CH_3-OH die Kantenlänge des Tetraeders $l = 2{\cdot}42$ Å, so ergibt sich keine Übereinstimmung (Kurve III, Fig. 4). Nimmt man dagegen eine Verkürzung dieses Abstandes auf etwa 2·10 Å vor, so ergibt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung (Kurve II). Eine noch stärkere Verkürzung des Abstandes (auf 2·00 Å) dagegen ergibt eine Ver-

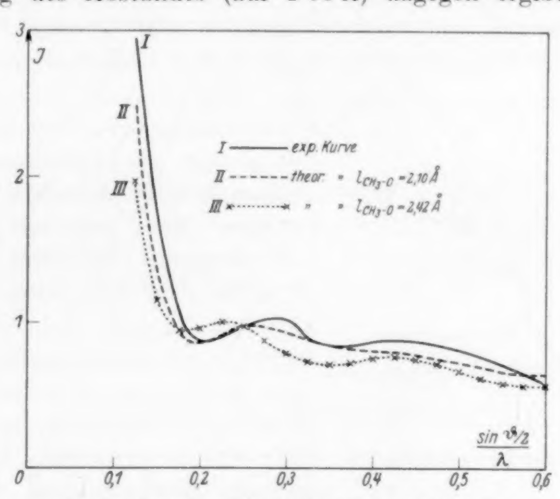


Fig. 5. Streukurve des Tertiärbutylalkohols.

schiebung des ersten Minimums über $(\sin \vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}175$ hinaus. Eine Verkürzung des CH_3-OH-Abstandes bedeutet starke Verschiebungen der Elektronenhüllen der CH_3-Gruppen. Dabei wird sich — sofern man eine Verkürzung des Abstandes $C-CH_3$ nicht auch noch annimmt[1]) — der Abstand der CH_3-Gruppen voneinander ebenfalls vergrößern auf 2·61 Å. Diese Verlängerung läßt sich jedoch experimentell nicht genau festlegen, da die Änderung dieser Streuperiode nicht empfindlich genug in die Rechnung eingeht.

Sicher gemacht ist aus der Streukurve des Tertiärbutanols eine Aufspreizung der CH_3-Hüllen, nach welcher der Abstand der Streu-

[1]) Variationen dieser Bindungsabstände sind nach unseren Kenntnissen der Abstände auszuschließen.

mittelpunkte der CH_3-Gruppen von der OH-Gruppe etwa 2·10 Å beträgt. Diesem Wert entspricht — bei konstanten $C-C$- und $C-O$-Bindungsabständen — ein Winkel CH_3-C-O von 90° statt 110° im theoretischen regulären Tetraeder. Berücksichtigt man, daß durch Wasserstoff stark gelockerte Hüllen vorliegen und daß die drei CH_3-Gruppen sich abstoßen werden, so erscheint dies Ergebnis durchaus verständlich. Der CH_3-OH-Abstand $l = 2{\cdot}10$ Å ist der Abstand, in dem den Abstoßungskräften maximal Folge geleistet ist.

Mit den aus der Betrachtung des Anteiles $B_{exp.}$ gewonnenen Abständen ergibt sich auch für den Gesamtverlauf eine befriedigende Übereinstimmung, während für größere oder kleinere Werte von l_{CH_3-OH} die Übereinstimmung in jedem Fall schlechter wird (Fig. 5).

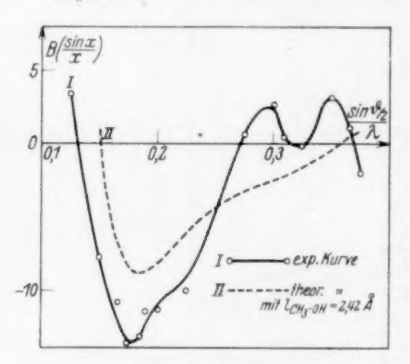


Fig. 6. $B(\sin x/x)$ des Äthylalkohols.

3. Äthylalkohol. Zur Erklärung der Spreizung beim Tertiärbutylalkohol genügt die Annahme von Abstoßungskräften zwischen den CH_3-Gruppen (bzw. zwischen CH_2- und CH_3-Gruppen). Es bleibt aber offen, ob nicht gleichzeitig eine Anziehung zwischen der OH- und den endständigen CH_3-Gruppen stattfindet. Wenn dies der Fall ist, wäre beim Äthylalkohol eine Verkürzung des Abstandes CH_3-OH zu erwarten. Das experimentelle Minimum von $B_{exp.}$ (siehe Fig. 6) zeigt aber befriedigende Übereinstimmung mit der theroetischen unter Zugrundelegung des sich aus dem Modell ergebenden Abstandes von 2·42 Å berechneten Kurve. Wird mit einem kleineren Abstand gerechnet, so ist die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen auch noch befriedigend. Eine eindeutige Entscheidung über die Größe des Abstandes CH_3-OH ist also beim Äthylalkohol nicht zu treffen, da das Rechenverfahren nicht empfindlich genug ist.

4. Isopropylalkohol. Eine bessere Möglichkeit, diese Frage zu entscheiden, bietet der Isopropylalkohol, da hier die Periode CH_3-OH zweimal auftritt und eine Veränderung dieses Abstandes wesentlicher hervortritt. Vergleicht man die experimentelle Kurve (I in Fig. 7) mit der aus dem unverspannten Modell berechneten Kurve III (Abstände $CH_3-OH = 2{\cdot}42$ Å, $CH_3-CH_3 = 2{\cdot}46$ Å), dann liegt das Minimum noch verschoben. Ein Modell, bei dem eine Spreizung des

Abstandes CH_3-CH_3 auf 2·61 Å und eine Verkürzung des CH_3-OH-Abstandes auf 2·10 Å angenommen ist (Kurve II), hat ihr Minimum an der Stelle der experimentellen Kurve. Eine noch stärkere Spreizung ergibt wieder schlechtere Übereinstimmung (Kurve IV). Die Über-

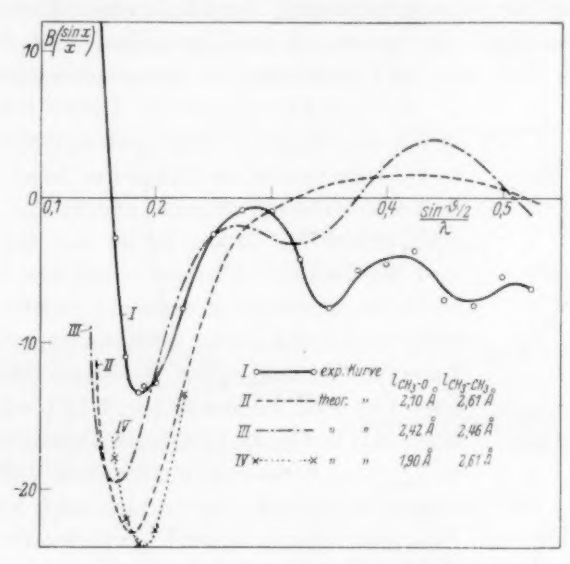


Fig. 7. $B\,(\sin x/x)$ des Isopropylalkohols.

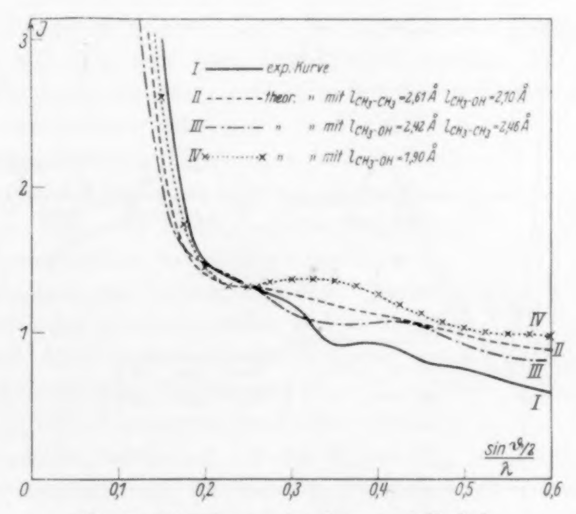


Fig. 8. Streukurve des Isopropylalkohols.

einstimmung des Gesamtverlaufes (Fig. 8) bestätigt diesen Befund. Der genaue Betrag der Spreizung läßt sich allerdings auch in diesem Fall nicht angeben, insbesondere bleibt die Größe des Abstandes der CH_3-Gruppen voneinander wieder unbestimmt. Sicher aber ist eine Verschiebung der Streumittelpunkte im Sinne einer Verkürzung in l_{CH_3-OH} vorhanden, die nur durch Annahme einer Anziehungskraft zwischen der OH- und der CH_3-Gruppe erklärt werden kann.

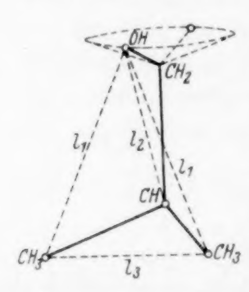


Fig. 9. Modell des Isobutylalkohols.

5. Isobutylalkohol. Dieser Befund wird durch das Ergebnis beim Isobutylalkohol bestätigt. Hier taucht die Frage der freien Drehbarkeit des $CH-OH$-Armes (Fig. 9) auf. Rechnet man jedoch mit einem Mittel aus dem größten und dem kleinsten Abstand — was dem Mittelwert bei freier Drehbarkeit ungefähr gleichkommt —, dann ergibt sich keine Übereinstimmung in der Lage der Minima. (Das Minimum dieser Kurve liegt bei noch kleineren $(\sin \vartheta/2)/\lambda$ als das von Kurve III in Fig. 10.) Auch ein Abstand von 2·86 Å für l_{CH_3-OH}, der der symmetrischen Stellung des O zwischen den CH_3-Gruppen entspricht, erweist sich noch als zu groß (Kurve III, Fig. 10). Erst wenn man in dieser Lage noch eine beträchtliche Verkürzung des Abstandes CH_3-OH annimmt, wird eine befrie-

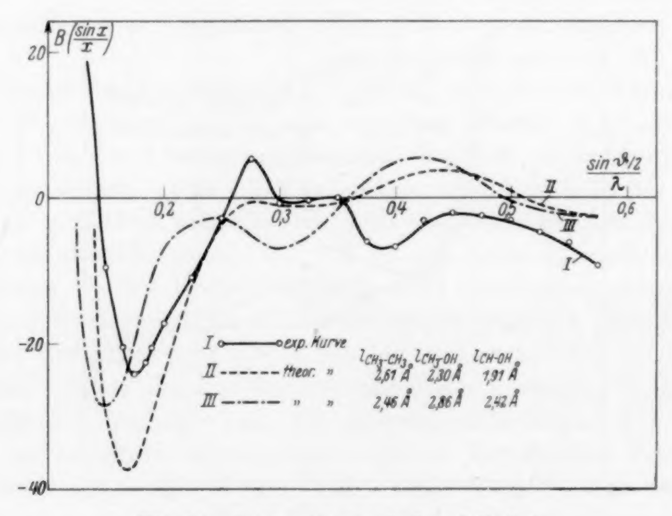


Fig. 10. $B(\sin x/x)$ des Isobutylalkohols.

digende Übereinstimmung erzielt (Kurve II), wobei nicht zu entscheiden ist, ob gleichzeitig eine Verlängerung des Abstandes $l_{CH_3-CH_3}$ eingetreten ist. Fig. 11 zeigt die Übereinstimmung der Intensitäten im Gesamtverlauf. Die damit beim Isobutylalkohol gefundene Deformation ist außerordentlich groß. Gegenüber dem gegen den CH_2-CH_2-Arm unter 110° geneigten Kern des Sauerstoffes liegt der ermittelte Streumittelpunkt etwa in 80° zu dieser Richtung.

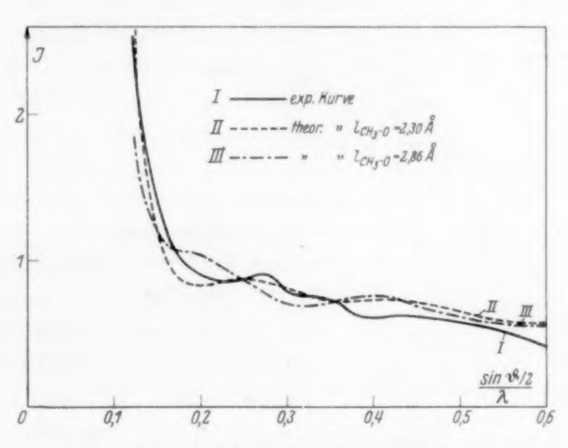


Fig. 11. Streukurve des Isobutylalkohols.

6. *n*-Propylalkohol. Beim *n*-Propylalkohol taucht ebenfalls die Frage auf, wie weit freie Drehbarkeit besteht. Die Rechnung und der Vergleich mit der experimentellen Kurve zeigen, daß sowohl die reine cis-Stellung (Stellung I in Fig. 12) als auch die trans-Stellung (II) als auch die freie Drehbarkeit auszuschließen sind (Fig. 13). Nimmt man dagegen an, daß zwei Rotationsisomere (cis und trans) in fast gleichem Verhältnis vorhanden sind, dann ergibt sich ein Verlauf, der dem Charakter des Verlaufes der experimentellen Kurve ziemlich nahekommt. Noch besser wird die Näherung, wenn man zudem noch eine Verkürzung der CH_3-OH-Abstände annimmt. Die rechnerische Durchführung dieser Annahmen ist jedoch für die Kurve $B_{\text{exp.}}$ — da für den Vergleich der Abszissen der Kurven der Maßstab fehlt — sehr unübersichtlich und scheint nur sinnvoll bei einer mit äußerster Genauigkeit

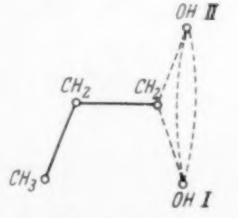


Fig. 12. Modell des *n*-Propylalkohols.

festgelegten experimentellen Kurve. Für die Gesamtübereinstimmung ist der ungefähre Verlauf der Streukurve eines Isomerengemisches

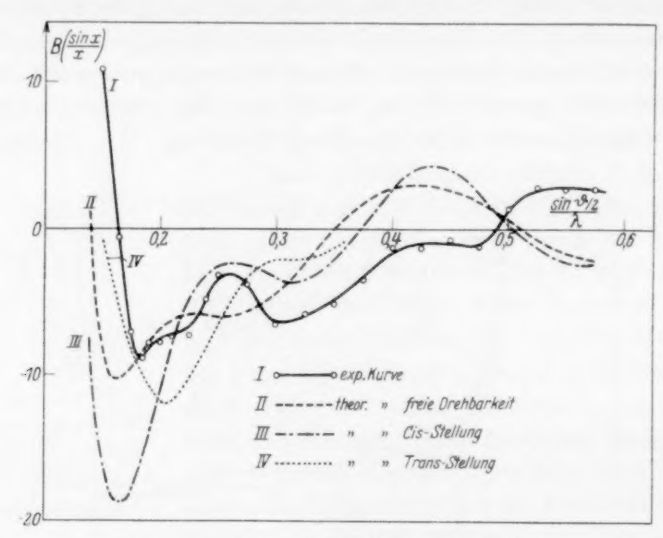


Fig. 13. $B(\sin x/x)$ des n-Propylalkohols.

durch Mittelung der Streuamplituden zu finden. Wie Fig. 14 zeigt, gibt die so ermittelte Streukurve II — besonders bei Berücksichtigung

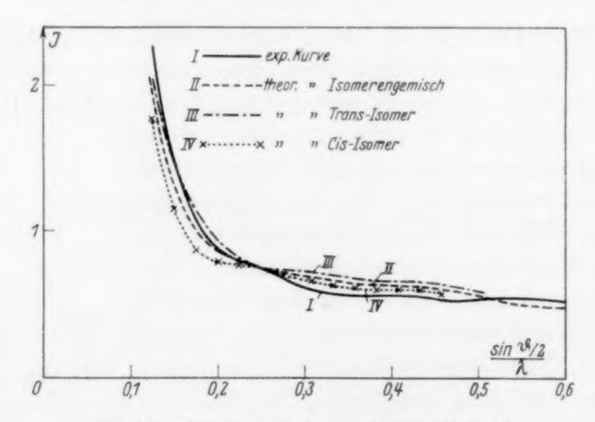


Fig. 14. Streukurve des n-Propylalkohols.

des Maximums bei $(\sin \vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}4$ — beste Übereinstimmung. Dies Ergebnis erscheint durchaus begründet, wenn man beachtet, daß in

der cis-Stellung der Abstand der OH-Gruppe zur endständigen CH_3-Gruppe 2·70 Å beträgt (wobei die Wasserstoffe der CH_2-Gruppe abgeschirmt liegen) und in der trans-Stellung nur 2·45 Å.

7. *n*-Butylalkohol. Beim *n*-Butylalkohol sind neben den in Fig. 15 dargestellten ebenen geometrischen Modellen die verschiedensten räumlichen Strukturen mit und ohne freie Drehbarkeit als möglich zu erörtern. Fig. 16 Kurven III und IV zeigen, daß weder das gestreckte Modell (15c) noch die reine cis-Stellung (15a) eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund ergebe. Die Kurven aller anderen Modelle (auch mit freier Drehbarkeit) aber zeigen ein Minimum zwischen den Minima der Kurven III und IV und scheiden daher ebenfalls aus. Auch die Annahme der Bildung eines regulären Fünfecks führt zu keinem Ergebnis. Erst wenn man bei diesem Fünfeck eine starke Verschiebung des Streumittelpunktes der OH-Gruppe in Richtung der Symmetrieachse annimmt (Fig. 15e), ergibt sich gleiche Lage der Minima. In Kurve II der Fig. 16 ist bereits eine etwas zu starke Deformation angenommen, das Minimum liegt gegenüber der experimentellen Kurve I schon nach rechts verschoben. Die beste Übereinstimmung ergibt eine Lage der OH-Gruppe zwischen der Stellung II und III in Fig. 15e. Der Gesamtverlauf zeigt ebenfalls bei der Annahme eines deformierten Fünfecks die beste Übereinstimmung (Fig. 17).

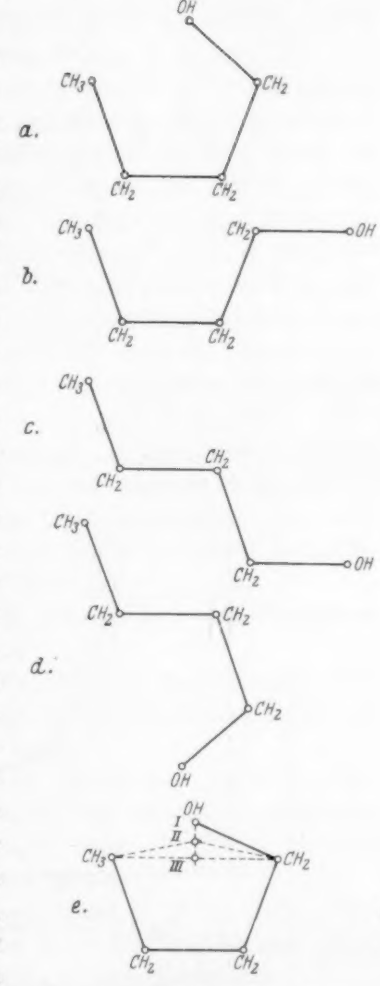


Fig. 15. Modellmöglichkeiten beim *n*-Butylalkohol.

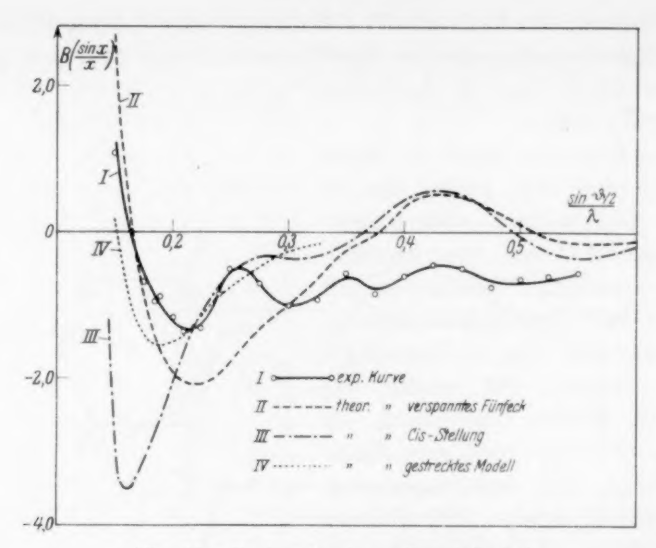


Fig. 16. $B(\sin x/x)$ des n-Butylalkohols.

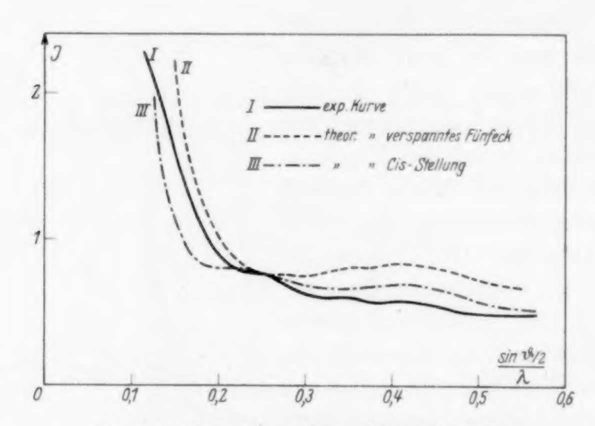


Fig. 17. Streukurve des n-Butylalkohols.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus der vorstehenden Besprechung der Streukurven gasförmiger Alkohole ergibt sich also folgendes:

1. Der $C-O$-Abstand wird aus der Messung an Methylalkohol bestimmt zu 1·46 Å ±0·05 Å. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit den aus Interferenzmessungen an Kristallen

und aus Untersuchungen mit Elektronenstrahlen gefundenen Werten von 1·43 und 1·49 Å für die $C-O$-Einfachbindung[1]).

2. Bei den höheren Alkoholen ist eine befriedigende Deutung des experimentellen Befundes nur möglich unter der Annahme einer Verkürzung des Abstandes der Streumittelpunkte der CH_3- und OH-Gruppen. Diese Verkürzung ist (unbeschadet der quantitativen Bewertung, über die später noch zu sprechen ist) beim Isopropyl-, Isobutyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohol nur zu erklären durch die Annahme von Anziehungskräften zwischen den OH- und CH_3-Gruppen. Da der Wasserstoff in der OH-Bindung mit Sicherheit als elektropositiv anzusehen ist[2]), folgt daraus, daß im CH_3 der Wasserstoff der elektronegative Bindungspartner sein muß. Damit dürfte die bisher immer noch nicht endgültig geklärte Frage nach der Richtung des Moments in der CH- bzw. CH_3-Bindung im Sinne des von K. L. Wolf vertretenen Standpunktes entschieden sein[3]).

3. Über die Struktur der Alkohole im Gaszustand ergeben sich rein qualitativ aus den Streuaufnahmen folgende Aussagen:

Die von Stuart[4]) angenommene freie Drehbarkeit des CH_3-Armes bei Äthylalkohol ist wegen der Kräfte zwischen der CH_3- und der OH-Gruppe nicht wahrscheinlich.

Beim *n*-Propylalkohol dürften im wesentlichen zwei Rotationsisomere nebeneinander bestehen.

Beim *n*-Butylalkohol sind freie Drehbarkeit und ein gestrecktes Modell auszuschließen. Eine ringartige deformierte Struktur gibt den experimentellen Befund am besten wieder.

Beim Isobutylalkohol ist die freie Drehbarkeit des CH_2-OH-Armes um die CH_2-CH_2-Bindung aufgehoben. Die OH-Gruppe steht symmetrisch zu den beiden CH_3-Gruppen und die Hüllen der endständigen Gruppen sind offenbar stark gespreizt.

Der Tertiärbutylalkohol hat tetraedrische Struktur, jedoch tritt infolge der Abstoßungskräfte zwischen den CH_3-Gruppen eine starke Spreizung der Hüllen der CH_3-Gruppen in eine Ebene ein.

Will man diese aus den Streumessungen gewonnenen Aussagen in Zusammenhang bringen mit den an Alkoholen gemessenen Dipol-

1) Näheres siehe Zusammenstellung bei Trieschmann, H. G., a. a. O., S. 187.
2) Fuchs, O. und Wolf, K. L., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik **6**, I, B. 356.
3) Vgl. Trieschmann, H. G., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 22. Dort auch weitere Literatur zu dieser Frage.
4) Stuart, H. A., Molekülstruktur. Berlin 1934.

momenten und Kerrkonstanten, so führt dieser Versuch zu keinem Ergebnis, da es nicht möglich ist, genaue Angaben über Größe und Richtung der einzelnen Gruppenmomente in der $C-O-H$-Gruppe zu machen.

Die für den tertiären Butylalkohol gefundene Aufspreizung gestattet indessen die Deutung des Unterschiedes der Momente von Trimethylchlorid und Methylchlorid[1]). Die beiden Momente, die gleich sein sollten, sind gemessen zu $2{\cdot}15$ bzw. $1{\cdot}86 \cdot 10^{-18}$. Nun wird man aber beim Trimethylchlorid dieselbe Aufspreizung der Hüllen der CH_3-Gruppen annehmen dürfen wie beim Tertiärbutylalkohol. Dies bedeutet nach der Festlegung des elektronegativen Charakters des Wasserstoffes in der $C-H$-Bindung ein dem $C-Cl$-Moment gleichgerichtetes zusätzliches Moment von der Größe des $CH=CH_3$-Momentes (wenn die drei CH_3-Gruppen in eine Ebene aufspreizen). Da beim Methylchlorid eine Spreizung unwahrscheinlich ist, stellt die Differenz $\mu_1 = \mu_2$ ungefähr gleich $0{\cdot}30$ das Moment der CH-Bindung dar, ein Wert, der mit dem von H. G. Trieschmann[2]) aus anderen Überlegungen gefundenem übereinstimmt.

4. Die gewonnenen quantitativen Aussagen der Streuaufnahmen können indes nicht zu exakten Angaben über Moleküldeformationen schlechthin verleiten. Denn was durch die quantitativen Aussagen festgelegt wird, ist zunächst nur die Lage von negativen Streumittelpunkten der Molekülgruppen, mit deren Hilfe die formale theoretische Erfassung des experimentellen Befundes möglich wird.

Bei der physikalischen Ausdeutung der quantitativen Angaben über die Streumittelpunkte gibt es zwei Möglichkeiten: Betrachtet man die einzelnen Atomgruppen des Moleküls als geschlossenes Ganzes, dann kann man die Verschiebung der Streumittelpunkte nur deuten als Spreizung und Deformation der Elektronenhüllen der einzelnen Atomgruppen; der Ladungsschwerpunkt der Atomgruppe im gegen das theoretische Modell deformierten Molekül erscheint als Streumittelpunkt. Sicherlich richtig ist, daß in jedem Fall bei den deformierten Alkoholen eine Hüllenverschiebung stattgefunden hat und daß die Lage der Streumittelpunkte zugleich die Richtung der Abweichung von der theoretischen Tetraederanordnung angibt. Bei der Stärke der gefundenen Verlagerungen

[1]) Diesen Hinweis danke ich Herrn Dr. Trieschmann. [2]) Trieschmann, H. G., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 22.

der Streumittelpunkte erscheint aber zweifelhaft, ob in allen Fällen Streupunkt und Ladungsschwerpunkt identisch sind. Bei sich abstoßenden Gruppen — wie im Fall des Tertiärbutylalkohols — wird dies im wesentlichen zutreffen, aber bei Molekülen, in denen eine starke Wirkung der Anziehungskräfte zwischen Molekülteilen angenommen werden muß — wie bei Isopropyl- und Isobutylalkohol —, wird dies nicht der Fall sein. Es fragt sich, ob bei diesen Molekülen überhaupt noch die Hüllen der Atomgruppen für sich betrachtet werden dürfen, oder ob nicht eine stark aufgelockerte Elektronenhülle und eine „Verschmierung“ der Ladung den wirklichen Verhältnissen besser entspricht (wobei die inneren Schalen der Elektronenhüllen Stellen größerer Ladungsdichte sind), derart, daß man die Ladungsverteilung des ganzen Moleküls beschreiben kann durch die Annahme der fiktiven Streumittelpunkte.

Das quantitative Ergebnis beim Isobutylalkohol (und ähnlich beim Isopropylalkohol) deuten wir also dahin, daß die durch das Strichvalenzschema gespiegelten Bindungsverhältnisse keineswegs dem wahren Sachverhalt entsprechen und eine starke „Verschmierung“ der Hüllen der endständigen Gruppen des Moleküls untereinander vorhanden ist. Ebenso muß man beim *n*-Butylalkohol annehmen, daß die *OH*-Gruppe nicht nur durch die „Hauptvalenz“ an die CH_2-Gruppe gebunden ist, sondern daß ebenfalls zwischen der endständigen CH_3-Gruppe und der *OH*-Gruppe (und in geringerem Maße auch zwischen *OH* und den anderen Kohlenstoffgruppen) Kräfte bestehen, die eine Verschmierung der Elektronenhüllen zur Folge haben.

Dies bedeutet aber, daß die üblichen Strukturbilder der organischen Chemie, wenn die Verlagerung negativer Ladungen betrachtet wird, nur bedingte Geltung haben und daß mit dem Strichvalenzschema — in dem die „unmittelbar gebundenen Atome“ durch einen Valenzstrich verbunden sind, — nur bedingt dem wahren Sachverhalt der Bindungskräfte spiegelt. Man muß nämlich unterscheiden zwischen den für orientierende Übersichten genügenden Kernmodellen (die in den meisten Fällen mit aus rein geometrisch stereometrischen Überlegungen gewonnenen Modellen übereinstimmen) und den für die Beurteilung feinerer chemischer Einzelheiten wesentlichen Aufbau der Elektronenhülle des Moleküls. Anhalte über diesen Elektronenaufbau geben die Modelle der Streumittelpunkte und ihr Vergleich mit den stereometrischen Valenzstrichmodellen. Jedem so gewonnenen Strukturplan kommt jedoch nur heuristischer

Wert zu; die Ergründung des wahren Bauplanes der Elektronenhülle kann nur bei Betrachtung des Moleküls als Ganzes gelingen.

Dieser Tatbestand zeigt die gleichen Schwierigkeiten, die sich auch dem Versuch entgegenstellen, die Bindungsmomente und Gruppenmomente im Molekül zu lokalisieren und in ihrer Größe zu bestimmen! Das Molekül darf nur in grober Annäherung als aus einer Anzahl abgeschlossener Atomgruppen aufgebaut angesehen werden. Die feinere Ergründung der Zusammenhänge wird aber nicht möglich durch fortschreitende Analyse, sondern offenbar nur durch ganzheitliche Betrachtung, zu der heute freilich die Ansätze noch spärlich genug sind.

Abgrenzung des Verfahrens.

Die Folgerungen, die aus den quantitativen Aussagen der experimentellen Ergebnisse für den Strukturbegriff gezogen sind, machen die Frage notwendig, wie weit damit noch die der theoretischen Berechnung der Intensitäten zugrunde gelegten Voraussetzungen als gültig anzusehen sind und welche Folgerungen aus diesem Tatbestand für die Anwendbarkeit der röntgenographischen Methode zur Untersuchung gasförmiger organischer Moleküle gezogen werden müssen.

Streng genommen wäre an die Stelle getrennter Atomformfaktoren, welche die Elektronenverteilung des einzelnen Atoms berücksichtigen, ein Molekülformfaktor zu setzen[1]). Solange aber die entsprechenden theoretischen Grundlagen für die Beschreibung der Streuintensität mit Hilfe von (durch Streuversuche an Gasen zu prüfenden) Molekülformfaktoren nicht gegeben sind — eine solche Theorie würde wohl zugleich eine Förderung des Problems der Streuung an Flüssigkeiten bedeuten —, ist man auf die eine erste Näherung darstellende obige Beschreibung durch Formfaktoren von Molekülgruppen angewiesen. Daß es sinnvoll ist, auch für homöopolar gebundene Atomgruppen einzelne Streumittelpunkte anzunehmen, zeigen nicht nur die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen von Debye und seinen Schülern sondern wird auch aus den vorliegenden Messungen bestätigt. Es ist aber in jedem Fall notwendig, die formale Aussage über die Streumittelpunkte zu ergänzen durch die Frage nach dem Zusammenhang

[1]) Vgl. auch Trieschmann, H. G., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik 8, II, S. 155, 159.

zwischen Streupunktmodell, Kernmodell und Elektronenaufbau.

Die erste der bei der Berechnung zugrunde gelegten Voraussetzung ist also in weiten Grenzen praktisch haltbar. Die weiteren Voraussetzungen dagegen — daß der Streumittelpunkt zugleich der Ladungsschwerpunkt sei und sich die Ladung symmetrisch um diesen Punkt verteile — sind, wie schon vermutet, in keiner Weise erfüllt. Da aber die Art der tatsächlichen Ladungsverteilung nicht bekannt ist (und auch der Versuch, rückwärts aus dem experimentellen Befund zu besser die Ladungsverteilung der CH_3-Gruppen beschreinenden Atomformfaktoren zu gelangen, zu keinem Ergebnis führten), ist man auf die vorläufige Verwendung von Atomformfaktoren angewiesen, die eine erste Näherung darstellen und muß versuchen, die Fehler abzuschätzen, die dadurch in das Ergebnis eingehen können.

Eine vollkommen befriedigende Gesamtübereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird man mit diesen Atomformfaktoren nicht erwarten können. Diskutiert man hingegen nur den vom Abstand abhängigen Teil der Streuung $B_{\text{exp.}}$, so geht der Fehler im weit geringeren Maße in das Ergebnis ein und liegt praktisch im Bereich der experimentellen Fehler.

Durch die Notwendigkeit der Verwendung einzelner Atomformfaktoren wird also die Möglichkeit der Bestimmung der Streumittelpunkte bei organischen Molekülen nicht sehr wesentlich eingeschränkt. Hingegen unterliegt die Anwendung der Röntgenbeugung zur Strukturforschung bei leichten Molekülen aus einem ganz anderen Grunde starken Einschränkungen. Wir mußten in manchen Fällen bei der Auswertung der Streuaufnahmen der Alkohole davon absehen, über alle Abstände im Molekül genaue Angaben zu machen, und gaben als Grund die Unempfindlichkeit des Verfahrens an. Da nämlich die von l_{ij} abhängigen Glieder des Ausdrucks $B_{\text{theor.}}$ stets mit dem Produkt $f_i f_j$ multipliziert sind, hängt der Einfluß, den die Änderung eines bestimmten l_{ij} in $B_{\text{theor.}}$ hervorruft, in starken Maße von der Größe des zugehörigen Produktes $f_i f_j$ ab. Aus den vorstehenden Messungen an Alkoholen nun ergibt sich, daß diese theoretisch zu erwartende Unempfindlichkeit des $B_{\text{theor.}}$ gegenüber der Änderung von l_{ij} bei kleinen f praktisch schon beim Kohlenstoff sich stark bemerkbar macht. Da sich $f_C^2 : f_C f_O : f_O^2$ verhält wie $1:1{\cdot}82:3{\cdot}05$ (bei $(\sin\vartheta/2)/\lambda = 0{\cdot}250$), wird verständlich, daß eine Abstandsänderung des $C-C$-Abstandes sich viel weniger bemerkbar

macht im Gesamtverlauf von $B_{\text{theor.}}$ als dieselbe Änderung des $C-O$- oder des $O-O$-Abstandes. Bei noch schwereren Atomen tritt dieser Unterschied noch stärker hervor[1]).

Bei organischen Molekülen ist — auch wenn die Voraussetzungen zur Berechnung der Atomformfaktoren weitgehend erfüllt sind — wegen der Unempfindlichkeit des Verfahrens bei leichten Atomen also eine genaue Bestimmung aller Abstände nicht möglich. Die Aussagen müssen sich beschränken 1. auf die Abstände der Streumittelpunkte zwischen schweren Atomen oder zwischen einem schweren und einem C-Atom, und 2. bei leichten Atomen auf solche Abstände, die, wie beim Benzol, mehrfach im Atom auftreten. Durch die Bestimmung solcher Abstände werden in vielen Fällen bereits qualitative Aussagen über bestimmte Strukturfragen bei diesen Molekülen ermöglicht.

Die Aufnahme der vorliegenden Untersuchung geschah auf Anregung von Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, dem ich dafür wie für wertvolle Ratschläge und rege Anteilnahme mich zu Dank verpflichtet fühle. Herrn Dr. H. G. Trieschmann danke ich für anregende Aussprachen und manche Hinweise.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich zu danken für die Bewilligung eines Stipendiums, das mir die Durchführung der Untersuchung ermöglichte, sowie für die Bereitstellung von Apparateteilen.

[1]) Ein schönes Beispiel für diese Verstärkung der Ausprägung mit wachsender Ordnungszahl, die sich im Gesamtverlauf der Streuintensität als Verstärkung der Maxima und Minima bemerkbar macht, gibt die Reihe der von R. Schoppe gemessenen Monohalogenbenzole (Ausprägung des 1. Maximums). Vgl. Schoppe, R. Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 461.

Kritische Betrachtungen zur Theorie der Substitutionsreaktionen an substituierten Benzolen.

Von

Erich Hückel in Stuttgart.

(Eingegangen am 18. 12. 36.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Der Einfluß eines Substituenten auf die Substituierbarkeit der in verschiedener Stellung zum Substituenten befindlichen Wasserstoffatome im Benzol ist nach früher vom Verfasser entwickelten Vorstellungen auf eine Störung der Ladungsverteilung derjenigen Elektronen zurückzuführen, die den zweiten Strichen der Doppelbindungen entsprechen. Nach Ingold sowie Wheland und Pauling u. a. kommen für diese Störung drei Effekte in Betracht, die als induktiver, mesomerer und Polarisierbarkeitseffekt bezeichnet werden. Von diesen Effekten bedingen die beiden ersten eine Störung der Ladungsverteilung bereits im freien Molekül, während der dritte erst unter Einwirkung des herantretenden Substituenten auftritt. — Für die Wirkung der Störung der Ladungsverteilung auf die Leichtigkeit der Substituierbarkeit sind zwei einander entgegengesetzte Hypothesen aufgestellt worden. Die frühere des Verfassers lautet, daß eine Vermehrung negativer Ladung die Substituierbarkeit erschwere; diejenige Ingolds sowie Whelands und Paulings, daß sie die Substituierbarkeit erleichtere. Die Einflüsse der drei Effekte sowie die Folgerungen aus den beiden einander widersprechenden Hypothesen werden eingehend diskutiert mit dem Ergebnis, daß eine befriedigende Berechnung der Ladungsstörungen bisher nicht gelungen ist; daß ferner zwischen den beiden Hypothesen nicht eindeutig entschieden werden kann, ja, daß nicht einmal sicher ist, ob eine von ihnen allgemein zutrifft; und schließlich, daß die Wirkung des — im Vergleich zu den beiden anderen Effekten in seiner dirigierenden Wirkung kleinen — Polarisierbarkeitseffektes auf die Substituierbarkeit als rein hypothetisch anzusehen ist.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Im Jahre 1931 veröffentlichte ich unter dem Titel: „Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem II: Quantentheorie der induzierten Polaritäten“[1]) eine Arbeit, in welcher versucht wurde, die bei Substitutionsreaktionen an substituierten Benzolen beobachteten Gesetzmäßigkeiten in den einfachsten Fällen zu deuten.

Meine Hauptabsicht war damals, zu zeigen, daß die Quantentheorie in der Lage ist, eine Erklärung für die auffallende, auf Grund klassischer Vorstellungen nicht deutbare, Erscheinung zu geben, daß von dem Substituenten eine durch das ganze Molekül sich erstreckende Wirkung ausgeht, deren Stärke — wie sich aus dem Verhalten substituierter Benzole bei Substitutionsreaktionen ergibt — nicht kontinuierlich mit der Entfernung vom Substituenten abnimmt, sondern in eigentümlicher Weise von Atom zu Atom des Benzolringes variiert.

Nach den in jener Arbeit entwickelten Vorstellungen wird dieses Verhalten bewirkt durch eine vom Substituenten hervorgerufene Änderung der Ladungsverteilung der π-Elektronen; es sind dies diejenigen Elektronen, die den zweiten Strichen der Doppelbindung entsprechen[2]). Für den Einfluß dieser Änderung auf die Leichtigkeit der Substitution wurde die folgende Hypothese zugrunde gelegt: Eine Verarmung an Elektronendichte dieser Elektronen, d. h. eine Erhöhung der positiven Ladung bei einem C-Atom erleichtert das Eintreten einer Substitution. Eine Anreicherung an Elektronendichte, d. h. eine Vermehrung der negativen Ladung erschwert das Eintreten einer Substitution.

Vor etwas mehr als einem Jahre haben nun Wheland und Pauling[3]) das in jener Arbeit in Angriff genommene Problem von im wesentlichen derselben Grundlage ausgehend wieder aufgegriffen und unter Erweiterung und teilweise wesentlicher Abänderung der seinerzeit von mir gemachten Ansätze und Annahmen versucht, die Theorie auszubauen. Sie ließen sich dabei weitestgehend von Vorstellungen leiten, wie sie unter anderen insbesondere von Ingold[4]) entwickelt worden sind. In dieser Arbeit legen die Autoren mit Ingold und

[1]) Hückel, E., Z. Physik **72** (1931) 310. [2]) In meiner zitierten Arbeit hatte ich diese Elektronen als $[p]_h$-Elektronen bezeichnet. [3]) Wheland, G. W. und Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2086. [4]) Zusammenfassende Darstellung: Ingold, C. K., Principles of an electronic theory of organic reactions. Chem. Rev. **15** (1934) 225. Ferner: Lapworth, J. chem. Soc. London **121** (1922) 416. Kermack und Robinson, J. chem. Soc. London **121** (1922) 427.

anderen für den Einfluß einer Änderung der Elektronendichte auf die Leichtigkeit des Eintretens einer Substitution eine *Hypothese* zugrunde, *die der meinen genau entgegengesetzt ist.* Sie nehmen nämlich an, daß für einen herantretenden Substituenten, der bestrebt ist, Elektronen aufzunehmen — und das sind die hier in Frage kommenden Substituenten nach WHELAND und PAULING stets — *die Substitution leichter stattfindet, wenn die Elektronendichte der π-Elektronen an dem zu substituierenden Atom größer, schwerer, wenn sie dort geringer ist.*

Von vornherein kann weder die eine noch die andere Hypothese begründet werden. Denn die Reaktionsverläufe der verschiedenartigen Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen können, wie im folgenden kurz skizziert werden soll, keineswegs als geklärt angesehen werden.

I. Über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen beim Benzol.

Für die Nitrierung des Benzols z. B. sind die verschiedensten Reaktionsmechanismen diskutiert worden. THIELE und WIELAND hatten, in Analogie zur Nitrierung ungesättigter Verbindungen, wo primär Addition von Salpetersäure und nachherige Wasserabspaltung angenommen war, den gleichen Reaktionsverlauf bei aromatischen Verbindungen angenommen nach dem Schema:

$$C_6H_4\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} NO_2 \\ | \\ OH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} NO_2 \\ H \\ OH \\ H \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} + H_2O$$

analog zu:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} + HO-NO_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C-C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} \;\; \begin{matrix} OH & H \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Allerdings verläuft die Nitrierung des Benzols nahezu quantitativ, bei den ungesättigten Verbindungen hingegen ist die Ausbeute an Nitroprodukt schlecht. In der Hauptsache bilden sich hier vielmehr Oxydationsprodukte.

In neuester Zeit hat nun MICHAEL[1]) zeigen können, daß bei Verwendung reiner Salpetersäure bei tieferen Temperaturen bei ungesättigten Verbindungen eine ganz andere Reaktion eintritt, nämlich Esterbildung:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} + O_2NOH \rightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\underset{O_2NO}{C}-C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix} \xrightarrow[\text{Hydrolyse}]{} \text{Alkohol.}$$

Die Nitrierung ungesättigter Verbindungen findet nicht durch HNO_3 selbst statt, sondern durch Stickstofftetroxyd N_2O_4:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_3H \\ H \end{matrix} + O=N-O-NO_2 \rightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ O=N-O \end{matrix}\!\!>C-C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ NO_2 \end{matrix} + H_2O$$

$$\rightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ OH \end{matrix}\!\!>C-C\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ NO_2 \end{matrix} + HNO_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Der entsprechende Reaktionsverlauf kommt für die Nitrierung des Benzols nicht in Frage.

Nach MICHAEL sollen für die Nitrierung des Benzols zwei Umstände maßgebend sein. Erstens die Tendenz der beiden O-Atome in der NO_2-Gruppe, ein Wasserstoffatom aufzunehmen, und zweitens die Tendenz des N-Atoms, sich an das Aryl zu binden. Hiernach wäre die Nitrierung des Benzols zu formulieren:

$$C_6H_5-H + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>N-OH \rightarrow C_6H_5-\overset{O\,H\;\;OH}{N}=O \rightarrow C_6H_5-NO_2 + H_2O.$$

Dieser angenommene Reaktionsverlauf steht in gewisser Analogie zur Aldolkondensation:

$$\begin{matrix} H \\ R-C-H \\ | \\ C \\ O\!\!\diagup\;\diagdown\!R \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ R-C-H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R\;\;\boxed{H\;\;OH}\;\;H \\ C-C \\ |\qquad\diagdown R \\ C \\ O\!\!\diagup\;\diagdown\!R \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R\qquad\qquad H \\ C=C \\ |\qquad\diagdown R \\ C \\ O\!\!\diagup\;\diagdown\!R \end{matrix} + H_2O.$$

[1]) MICHAEL, A. und CARLSON, G. B., J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1268.

Der von MICHAEL angenommene Reaktionsmechanismus scheint aber keineswegs bewiesen, insbesondere da die Nitrierung des Benzols in stark saurer Lösung stattfindet, die Aldolkondensation dagegen in alkalischer Lösung.

Aber auch, wenn der von MICHAEL angenommene Reaktionsverlauf der Wirklichkeit entsprechen sollte, kann man nicht voraussehen, in welchem Sinne eine Änderung der Ladungsdichte der π-Elektronen an der Stelle der Reaktion auf die Leichtigkeit, mit der die Reaktion eintritt, wirken wird.

Einen ganz anderen Reaktionsverlauf, der über ein Radikalion führen soll, nehmen MEERWEIN, PFEIFFER und WIZINGER an. Diese Annahme stützt sich bei PFEIFFER und WIZINGER darauf, daß ein solcher Verlauf bei as-diarylsubstituierten Äthylenen nachgewiesen ist, z. B.[1]):

$$((CH_3)_2N-C_6H_4-)_2C=C\langle{}^{CH_3}_{H}$$

$$\downarrow \quad + NO_2-C(NO_2)_3$$

$$\left[((CH_3)_2N-C_6H_4-)_2\underset{H}{C}-C\langle{}^{CH_3}_{NO_2}\right]^+[C(NO_2)_3]^- ;$$ Salzartige, tiefblaue Verbindung.

$$\downarrow \quad + OH^- \qquad K^+$$

$$((CH_3)_2N-C_6H_4-)_2C=C\langle{}^{CH_3}_{NO_2} + K^+[C(NO_2)_3]^- + H_2O.$$

In Analogie hierzu formulieren die genannten Autoren die Nitrierung des Benzols:

$$C_6H_4\langle{}^{H}_{H} + {}^{NO_3}_{H} \longrightarrow \left[C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{H}{}_{H}\right]^+ OH^- \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{H} + H_2O.$$

Im Gegensatz zum Falle der as-diarylsubstituierten Äthylene ist hier die salzartige Zwischenverbindung nicht nachweisbar und hypothetisch. Und in der Tat ist ihre Bildung hier theoretisch weniger wahrscheinlich als im ersten Falle. Denn nach der Theorie muß die Überführung des aromatischen Bindungszustandes in denjenigen des Radikalions $[C_6H_6NO_2]^+$ einen beträchtlich größeren Energieaufwand erfordern, als die Überführung des diarylsubstituierten Äthylens in ein Radikalion, das dem des Triphenylmethyls schon nahe verwandt ist.

[1]) WIZINGER, R. und BUHLICH, J., Inaug.-Diss. Bonn 1933.

Ist nämlich β die für die Koppelung der π-Elektronen charakteristische Koppelungsenergie (sogenanntes „Resonanzintegral"), die größenordnungsmäßig 15 kcal/Mol beträgt, so errechnen sich die gesamten Koppelungsenergien (Resonanzenergien) der π-Elektronen für die in Frage kommenden Moleküle und Radikale zu[1]):

$(Ph)_2C=CH_2$: $18{\cdot}8\,\beta$; $(Ph)_2C-C_{\text{Aliphat}}$: $17{\cdot}3\,\beta$

C_6H_6: $8\,\beta$; (Benzolring)$-C_{\text{aliphat.}}$: $5{\cdot}5\,\beta$.

Die Bildung des Radikals erfordert also im ersten Falle einen Aufwand an Resonanzenergie von etwa $(18{\cdot}8-17{\cdot}3)\,\beta=1{\cdot}5\,\beta\approx 22{\cdot}5$ kcal, im zweiten Falle aber einen solchen von etwa

$$(8-5{\cdot}5)\,\beta=2{\cdot}5\,\beta\approx 37{\cdot}5\ \text{kcal}.$$

Die Ionisierungsenergie der Radikale dürfte sich in den beiden Fällen nicht wesentlich unterscheiden; denn in beiden Fällen ist der Elektronenzustand des „Valenzelektrons" des Radikals weder bindend noch lockernd (Resonanzenergie 0). Im ganzen wird also die Bildung des Radikalions im zweiten Falle etwa 15 kcal mehr erfordern als im ersten.

Für den Fall der Sulfurierung liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Nitrierung.

Auch für die Halogenisierung (etwa Bromierung) des Benzols sind die Verhältnisse noch keineswegs geklärt. Die frühere Erklärung des Zustandekommens der Reaktion durch primäre Anlagerung von Br_2 und folgende Abspaltung von HBr läßt z. B. nicht deuten, warum für diese Reaktion beim Benzol ein Überträger (etwa $AlCl_3$, $SbBr_5$ usw.) notwendig ist. Die Deutung von Pfeiffer und Wizinger[2]), die auch hier einen Reaktionsverlauf über ein Radikalion annehmen (wieder in Analogie zum Verlauf der Reaktion bei as-diarylsubstituierten Äthylenen), vermag zwar die Rolle des Zwischenträgers plausibel zu machen (Erleichterung der Ionisierung durch Komplexbildung), erscheint aber aus demselben Grunde wie bei der Nitrierung theoretisch nicht sehr wahrscheinlich.

---

[1]) Nach dem von E. Hückel benutzten Verfahren (Z. Physik **70** (1931) 204; **76** (1932) 630). [2]) Pfeiffer und Wizinger, Liebigs Ann. Chem. **461** (1928) 132. Pfeiffer und Schneider, P., J. prakt. Chem. (2) **129** (1931) 129.

Bei diesem Stande unserer Kenntnisse über den Mechanismus der Substitutionsreaktionen ist es unmöglich, von vornherein zu entscheiden, welche der beiden Hypothesen über den Einfluß einer Änderung der Ladungsverteilung im Benzol auf die Leichtigkeit, mit der Substitutionsreaktionen eintreten, zutrifft; ja es ist sogar durchaus fraglich, ob eine der beiden Hypothesen allgemein zutrifft.

Man kann deshalb nur so vorgehen, daß man die aus den beiden Hypothesen sich ergebenden Folgerungen an der Erfahrung prüft. Das ist aber dadurch sehr erschwert, daß man auch die Änderung der Ladungsverteilung an den verschiedenen Stellen eines substituierten Benzols nicht einmal dem Vorzeichen nach allgemein vorausberechnen kann, man hierzu vielmehr wieder weitere Hypothesen einführen muß. Dies darf natürlich nicht so geschehen, daß diese Hypothesen stets so eingerichtet werden, daß ihre Folgerungen zugunsten nur der einen oder der anderen Grundhypothese ausfallen. Wir müssen feststellen, daß WHELAND und PAULING verschiedentlich in dieser Weise verfahren.

II. Die Störung der Ladungsverteilung in mono-Halogen-Benzolen. Das Verhalten der mono-Halogen-Benzole bei Substitutionsreaktionen.

Ebenso wie in meiner früheren Arbeit beschränkt sich auch in der Arbeit von WHELAND und PAULING die rechnerische Behandlung der Elektronenkonfiguration des Benzols und der substituierten Benzole auf die sogenannten π-Elektronen. Es sind dies diejenigen Elektronen, die den zweiten Strichen der Doppelbindungen zuzuordnen sind; sie haben Eigenfunktionen, die antisymmetrisch in bezug auf die Ebene des Benzolringes sind; ihre Ladungsdichte verschwindet also in der Ebene des Ringes. Die Begründung für die Zulässigkeit dieses Verfahrens entlehnen WHELAND und PAULING meiner früheren Arbeit. Es wurde dort rechnerisch die Änderung behandelt, welche die Verteilung dieser π-Elektronen im Ring durch Einführung eines Substituenten erfährt. Benutzt wurde dazu diejenige Methode, die man heute nach MULLIKEN als Methode der „molecular orbits", d. h. der „molekularen Elektronenbahnen" oder besser der „molekularen Elektronenzustände" bezeichnet. Für jene Änderung wurde die Störung als wesentlich angesehen, welche für die π-Elektronen dadurch eintritt, daß die Struktur der σ-Bindung[1]) zwischen dem C_1-Atom zum

[1]) Diese von F. HUND später eingeführte Bezeichnung wurde in meiner Arbeit (a. a. O.) noch nicht benutzt.

Substituenten X von derjenigen einer $C-H$-Bindung im Benzol abweicht. (Die σ-Bindung kommt durch Elektronen zustande, deren Eigenfunktionen symmetrisch zur Ringebene sind. Sie entspricht der Einfachbindung bzw. dem ersten Strich einer Doppelbindung.) So wird man z. B. hiernach bei der Einführung eines Halogenatoms, Hlg, dessen freie Valenz eine σ-Valenz ist, erwarten, daß in der C_1-Hlg-Bindung, verglichen mit einer $C-H$-Bindung, eine Verschiebung der Ladungsdichte der σ-Elektronen vom C_1- zum Hlg-Atom hin eintritt; daher wird das anziehende Feld für die π-Elektronen beim C_1-Atom eine Verstärkung erfahren, und die π-Elektronen werden sozusagen dem σ-Elektron des C-Atoms nachrücken. Daß hierbei die Änderung der Ladungsverteilung der σ-Elektronen als das primäre angesehen und als Störung für das Feld der π-Elektronen behandelt wird, findet seine Begründung darin, daß die σ-Elektronen fester als die π-Elektronen gebunden sind. Eine rechnerische Behandlung der Veränderung in der Verteilung der σ-Elektronen wurde weder von mir, noch von Wheland und Pauling versucht. Es ist aber einleuchtend, anzunehmen, daß diese Änderung in der Reihenfolge der Halogene $J \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F$ zunimmt. Für andere Substituenten X aber läßt sich im allgemeinen von vornherein gar nicht angeben, in welchem Sinne die Verschiebung der σ-Elektronen in C_1-X, verglichen mit $C-H$ im Benzol, erfolgen wird, so z. B. wenn $X = CH_3$ ist.

Substituenten, welche die σ-Elektronen vom C_1-Atom zu sich hin verschieben, habe ich seinerzeit als negative, solche, die sie von sich fort zum C_1-Atom hin verschieben, als positive Substituenten bezeichnet. Darauf, daß man für einen bestimmten Substituenten im allgemeinen von vornherein nicht wissen kann, ob er — in diesem Sinne — als positiv oder negativ anzusehen ist, habe ich seinerzeit hingewiesen[1]).

Wheland und Pauling bemerken nun — und dies ist im allgemeinen sicher zutreffend — daß man bei der Behandlung der π-Elektronen im Ring etwa im Substituenten vorhandene π-Elektronen in das System der π-Elektronen mit einbeziehen muß; daß man also z. B. im Falle von Hlg als Substituent, welches zwei π-Elektronen enthält, alle acht π-Elektronen (nämlich zwei vom Halogen und sechs vom Benzol) im Felde der 7 Atome C_1 bis C_6, Hlg, simultan zu behandeln hat. Diese Behandlung nehmen Wheland und Pauling wieder nach

[1]) a. a. O., S. 314, Anm. 1.

der Methode der molekularen Elektronenzustände vor[1]). Dabei kennzeichnen sie das Feld für die π-Elektronen an den verschiedenen Atomen durch gewisse Größen δ_i; diese stellen ein Maß für die Abweichung des Potentialfeldes für ein π-Elektron beim Atom i von dem Potentialfeld bei einem C-Atom im Benzol dar. Genauer gesagt, geben die Größen δ_i die Abweichung des Eigenwertes eines π-Elektrons beim Atom i gegenüber demjenigen bei einem C-Atom im Benzol an, und zwar gemessen als Vielfaches des für die benutzte Methode charakteristischen „Resonanzintegrals" β für zwei π-Elektronen benachbarter C-Atome in Benzol. Das Vorzeichen der δ_i ist dabei so definiert, daß $\delta_i > 0$ einen kleineren Eigenwert für ein Elektron beim Atom i als für ein C-Atom im Benzol bedeutet, d. h. eine tiefere Potentialmulde beim Atom i.

Diese Größen δ_i kennzeichnen nun aber die Abweichung des Zustandes eines π-Elektrons beim Atom i von demjenigen bei einem C-Atom in der Bindung $C-H$ noch nicht vollständig. Zur vollständigen Kennzeichnung müßte vielmehr auch noch die Abweichung der Eigenfunktion bekannt sein. Solange $\delta_i \ll 1$ ist, kann man indessen in erster Näherung von letzterer Abweichung absehen, und dementsprechend in dieser Näherung auch das Resonanzintegral als für alle Paare benachbarter Atome gleich betrachten. Da man für größere δ_i über die Änderung der Eigenfunktion und über die des Resonanzintegrals zunächst nichts Näheres aussagen kann, vernachlässigen Wheland und Pauling diese Abweichungen auch für große Werte von δ_i. In den Substituenten nehmen sie dabei für δ_i Werte bis zu 6 an. Es ist natürlich bedenklich, einen nicht vernachlässigbaren Einfluß nur deshalb außer acht zu lassen, weil man nicht weiß, wie man ihn in Rechnung setzen soll. (Wheland und Pauling sind sich dieser Tatsache übrigens wohl bewußt.)

Unter diesen vereinfachenden Voraussetzungen berechnen Wheland und Pauling die Eigenfunktionen der molekularen Elektronenzustände der π-Elektronen als Linearkombinationen der Eigenfunktionen bei den einzelnen Atomen. Durch Summation über die Ladungsdichten der besetzten molekularen Elektronenzustände wird alsdann die Gesamtladungsdichte bei den verschiedenen Atomen er-

[1]) Das sonst von diesen Autoren stets benutzte Verfahren, von dem sie in anderen Arbeiten (z. B. Wheland, G. W., J. chem. Physics **2** (1934) 474) behaupten, daß es dem der molekularen Elektronenzustände überlegen sei, ist hier nämlich keinenfalls anwendbar (s. Hückel, E., a. a. O.).

halten; und zwar als Vielfaches der dort vorhandenen Ladungsdichte im Benzol, d. h. der Elementarladung des Elektrons.

Abgesehen von dem obenerwähnten Bedenken, das für größere Werte der δ_i gegen die Zulässigkeit des Verfahrens besteht, ist gegen dieses noch folgender Einwand vorzubringen: Das Verfahren läßt den Elektronenaustausch unberücksichtigt[1]). Dies ist nicht bedenklich, solange die Potentialfelder der Atome nahe gleich (d. h. die $\delta_i \ll 1$) sind und jedem Atom nur ein π-Elektron zukommt[2]). Diese beiden Bedingungen sind hier aber im allgemeinen nicht erfüllt.

Nimmt man aber einmal mit Wheland und Pauling an, daß man sich über diese Bedenken hinwegsetzen und dem Austauscheffekt durch passende Wahl der δ_i-Werte einigermaßen Rechnung tragen könne, so ergibt sich nach Wheland und Pauling für die Störung der Ladungsverteilung der π-Elektronen folgendes:

a) Der induktive Effekt.

In der Grenze für sehr große Werte von δ_X[3]) (d. h. für sehr feste Bindung der π-Elektronen im Halogen) wird die Störung der Ladungsverteilung hauptsächlich bestimmt durch die Größe[4]) $\delta_1 > 0$; diese mißt die Abnahme des Eigenwertes eines π-Elektrons beim C_1-Atom, an das der Substituent X gebunden ist, als Vielfaches des Resonanzintegrals β. Die hierdurch hervorgerufene Änderung der Ladungsverteilung durch den Substituenten nennen Wheland und Pauling den „induktiven Effekt". Die Störungen $\Delta\varrho_i$ für die Atome C_1, C_o, C_m, C_p (o = ortho, m = meta, p = para) werden für $\delta_1 \ll 1$ dem Werte von δ_1 proportional, und betragen als Vielfaches des Absolutwertes ε der Elementarladung:

$$\left.\begin{array}{c} \Delta\varrho_X = 0;\ \Delta\varrho_1 = -\frac{43}{108}\,\delta_1;\ \Delta\varrho_o = \frac{17}{108}\,\delta_1;\ \Delta\varrho_m = -\frac{1}{108}\,\delta_1; \\ \Delta\varrho_p = \frac{11}{108}\,\delta_1 . \end{array}\right\} \qquad (1)$$

Es findet also eine Anreicherung von Elektronen in 1 und m statt (in m ist sie sehr klein); und eine Verarmung an Elektronen in o

---

1) Wheland und Pauling geben zwar an (a. a. O., S. 2089, Anm. 4), daß eine Berücksichtigung des Elektronenaustausches „wie leicht zu zeigen" — die erhaltenen Resultate nicht ändere. Ich vermag nicht zu sehen, wie dies z. B. in dem Falle eines Halogens oder der NO_2-Gruppe als Substituent bewiesen werden kann. 2) Siehe Hückel, E., Papers and Discussions of the international Congress on Physics, Bd. II. London 1934. S. 21. 3) Der Index X soll hier das Halogen bezeichnen. 4) Die von mir seinerzeit eingeführte Größe a [a. a. O., Gleichung (17)] ist gegeben durch $a = \delta_1\beta$.

und p. Diese Verarmung ergibt sich in o größer als in p. Mein früheres Ergebnis stimmt mit (1) nicht völlig überein, da ich ein weniger einfaches und weniger weitrechendes Näherungsverfahren zur Berechnung der $\Delta\varrho_i$ angewendet hatte. Mein (nicht richtiges) Ergebnis lautete:

$$\left.\begin{aligned}\Delta\varrho_X = 0;\ \Delta\varrho_1 = -\frac{32}{108}\,\delta_1;\ \Delta\varrho_o = \frac{10}{108}\,\delta_1;\ \Delta\varrho_m = -\frac{2}{108}\,\delta_1;\\ \Delta\varrho_p = \frac{16}{108}\,\delta_1.\end{aligned}\right\} \quad \begin{matrix}(1\,\mathrm{a})\\ [\text{falsch!}]\end{matrix}$$

Der charakteristische Unterschied zwischen (1) und (1a) ist, daß nach (1a) p stärker gestört wäre als o, daß nach (1) aber o stärker gestört ist als p.

Wheland und Pauling berücksichtigen nun neben der Störung δ_1 bei C_1 noch die Störung $\delta_2 = \delta_6$ bei den Atomen C_2, C_6 ($= C_o$). Hiermit ergibt sich für kleine δ_1, δ_2 statt (1):

$$\left.\begin{aligned}\Delta\varrho_X = 0;\ \Delta\varrho_1 = -\frac{1}{108}(43\,\delta_1 - 34\,\delta_2);\ \Delta\varrho_o = \frac{1}{108}(17\,\delta_1 - 44\,\delta_2);\\ \Delta\varrho_m = -\frac{1}{108}(\delta_1 - 28\,\delta_2);\ \Delta\varrho_p = \frac{1}{108}(11\,\delta_1 - 2\,\delta_2).\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Dabei wird $|\delta_2| \ll |\delta_1|$ und δ_2 gleichem Vorzeichen wie δ_1 sein. Dann ergeben sich nach (2) leicht die in der Fig. 1 dargestellten Sonderfälle für die $\Delta\varrho_i$. Dabei bedeuten die angeschriebenen Zahlen die Änderung der Ladungen bei den verschiedenen Atomen multipliziert mit $108/\delta_1$ als Vielfaches von ε, d. h. die Werte von $108\,\Delta\varrho_i/\delta_1$.

$\delta_2/\delta_1 = 0$	$\delta_2/\delta_1 = 1/28$	$\delta_2/\delta_1 = 1/7$	$\delta_2/\delta_1 = 1/4$
C_1: −43	C_1: −41·8	C_1: −38·1	C_1: −34·5
+17, +17	+15·4, +15·4	+10·7, +10·7	+6, +6
−1, −1	0, 0	+3, +3	+6, +6
+11	+10·9	+10·7	+10·5

Fig. 1. Induktiver Effekt.

Die angeschriebenen Zahlen bedeuten die Änderungen $\Delta\varrho_i$ der Ladungen der π-Elektronen bei den verschiedenen Atomen multipliziert mit $108/\delta_1$ als Vielfaches von ε. Negative Zahlen bedeuten für $\delta_1 > 0$ Anhäufung von negativer Ladung.

Man erkennt: Mit wachsenden δ_2/δ_1 nimmt die Störung in o stark und in p wenig ab. Die Störung in m ändert für $\delta_2/\delta_1 = 1/28$ ihr Vorzeichen. Für $\delta_2/\delta_1 = 1/7$ werden die Störungen in o und p gleich. Für $\delta_2/\delta_1 > 1/7$ ist p stärker gestört als o; und für $\delta_2/\delta_1 = 1/4$ sind o und m gleich stark gestört.

Eine gleichzeitige Vorzeichenumkehr von δ_1 und δ_2 kehrt die Vorzeichen aller $\Delta\varrho_i$ um.

Es ist darauf hinzuweisen, daß (2) sowie Fig. 1 nur die Störungen der Ladungsdichte der π-Elektronen darstellen, diejenigen der σ-Elektronen also nicht inbegriffen sind. Dies ist für $\delta_2 = 0$ für C_1 und für $\delta_2 \neq 0$ für C_1 und für $C_2 = C_6$ (C_o) zu beachten.

Der induktive Effekt ist bei gegebenem δ_1/δ_2 der Größe δ_1 proportional. Er wird also in der Reihenfolge $J \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F$ anwachsen, da in dieser Reihenfolge δ_1 zunehmen wird. In der Tabelle 1 sind in den beiden ersten Spalten ($\delta_X = \infty$) die Störungen $\Delta\varrho_i$ der Ladungsverteilung der π-Elektronen für die verschiedenen C-Atome eingetragen für $\delta_1 = 0{\cdot}3$, $\delta_2 = 0$; bzw. für $\delta_1 = 0{\cdot}3$, $\delta_2 = 0{\cdot}06$[1]); und zwar als vielfaches von ε. In der letzten Zeile findet sich noch das Dipolmoment $\Delta\mu$ angegeben (in Debye-Einheiten: 1 D.E. $= 10^{-18}$ e.s.E. · cm), das dieser Störung der Ladungsverteilung entspricht. Und zwar bedeutet ein negativer Wert von $\Delta\mu$ ein Moment, das in Richtung des Moments der $C-Cl$-Bindung liegt, also sein negatives Ende in Richtung zum Cl hat. Diese Momente sind mit einem Abstand $1{\cdot}41 \cdot 10^{-8}$ cm der C-Atome voneinander und dem Abstand $C-X$ gleich $1{\cdot}69 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet, der für $X = Cl$ gilt. Man sieht, daß der induktive Effekt im Sinne einer Vergrößerung des Dipolmoments der $C-X$-Bindung wirkt.

Tabelle 1.

δ_X:	∞	∞	6	4	2	0
δ_1:	0·3	0·3	0·5	0·4	0·25	0
$\delta_2 = \delta_6$:	0	0·06	0	0	0	0
X	0	0	+ 0·02	+ 0·03	+ 0·09	+ 0·43
C_1	− 0·119	− 0·101	− 0·15	− 0·100	− 0·02	− 0·00
$C_2 = C_6 = C_{\text{ortho}}$ . .	+ 0·047	+ 0·023	+ 0·05	+ 0·034	− 0·02	− 0·14
$C_3 = C_5 = C_{\text{meta}}$ . .	− 0·03	+ 0·013	+ 0·00	− 0·002	− 0·00	− 0·00
$C_4 = C_{\text{para}}$	+ 0·031	+ 0·029	+ 0·04	+ 0·016	− 0·02	− 0·14
$\Delta\mu$ (D.E.)	− 0·67	− 0·80	− 0·71	− 0·13	+ 0·90	+ 6·14

Ladungsüberschüsse $\Delta\varrho_i$ der π-Elektronen als Vielfaches von ε. Negative Werte bedeuten Anhäufung von Elektronen, d. h. von negativer Ladung. Die ersten beiden Spalten entsprechen einem alleinigen Auftreten des induktiven Effektes; die letzte Spalte dem alleinigen Auftreten des mesomeren Effektes für den Fall, daß die π-Elektronen in X ebenso fest gebunden sind wie in den C-Atomen. $\Delta\mu$ sind die der Störung der π-Elektronen entsprechenden Dipolmomente in Debye-Einheiten (1 D.E. $= 10^{-18}$ e.s.E. · cm). Negatives $\Delta\mu$ bedeutet eine Vergrößerung des Absolutwertes des Moments.

[1]) Es ist $\delta_2 > \delta_1/7$ gewählt, um die Vorzeichenumkehr der Differenz $\Delta\varrho_o - \Delta\varrho_p$ zu erhalten.

b) Der mesomere Effekt.
Überlagerung von induktivem und mesomerem Effekt.

Ist nun δ_X nicht sehr groß, d. h. ist die Bindung der π-Elektronen an das Halogen nicht sehr fest, so überlagert sich über den induktiven Effekt ein anderer, den WHELAND und PAULING als „Resonanzeffekt" bezeichnen, und den INGOLD den „mesomeren Effekt" nennt. Er besteht hier darin, daß sich die Ladung der beiden π-Elektronen des Halogens X teilweise über den Ring ausbreitet.

Die genannten Benennungen dieses Effektes gehen auf ein Näherungsverfahren, bzw. auf eine Darstellung zurück, welche von dem hier benutzten Verfahren abweichen. Bei diesem anderen Verfahren — das WHELAND und PAULING sonst benutzen — wird der Grundzustand des Moleküls durch eine Eigenfunktion beschrieben, die sich aus Funktionen zusammensetzt, die für weit voneinander entfernte Atome Eigenfunktionen darstellen; d. h. durch Funktionen, die für weit voneinander entfernte Atome zu Zuständen bestimmter Energie gehören. Diese Funktionen können bestimmten Valenzstrukturen zugeordnet werden; in unserem Falle unter anderen den Strukturen:

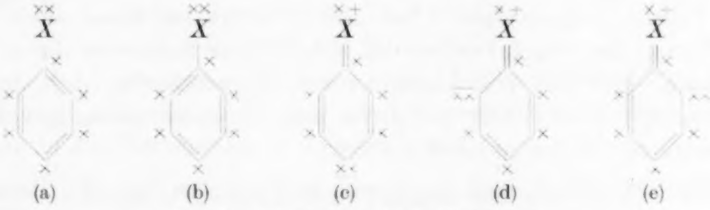


Fig. 2. (< bedeutet ein π-Elektron.)

Falls allen diesen Funktionen, und damit den ihnen entsprechenden Valenzstrukturen für weit entfernte Atome die gleiche Energie zukäme [wie dies hier für (a) und (b) untereinander, sowie für die „polaren" Strukturen (c), (d), (e) untereinander der Fall ist], und falls die Wechselwirkung der Atome klein ist, so ließe sich das Zusammenwirken dieser Funktionen im Molekül durch eine Art Resonanz zwischen Schwingungen gleicher Frequenz beschreiben. (Denn die Energie bestimmt auf Grund der Gleichung $E = h\nu$ eine Frequenz.) Haben aber diese Funktionen nicht die gleiche Energie [wie dies hier für die Strukturen (a), (b) einerseits, (c), (d), (e) andererseits der Fall ist], so kann das Zusammenwirken der Funktionen nicht mehr durch eine Art Resonanz, sondern nur noch durch eine Überlagerung von Schwin-

gungen beschrieben werden. Der Ausdruck „Resonanzeffekt" scheint uns deshalb unglücklich gewählt; aber nicht nur aus diesem Grunde, sondern auch deshalb, weil er an ein bestimmtes Näherungsverfahren anknüpft, das zur Behandlung des hier vorliegenden Effektes sehr ungeeignet ist; denn die Durchführung dieses Verfahrens stößt hier wegen der polaren Strukturen auf wohl unüberwindliche Schwierigkeiten und ist auch bisher nicht vorgenommen worden.

Die Ingoldsche Benennung „mesomerer Effekt" erscheint uns glücklicher; denn sie bringt nur zum Ausdruck, daß der wirkliche Zustand des Moleküls gewissermaßen zwischen den verschiedenen Strukturen liegt. Wir werden deshalb diese Ingoldsche Benennung verwenden[1]).

Wäre $\delta_1 = 0$, so würde dieser mesomere Effekt allein auftreten. Er würde dann eine Anreicherung an Elektronen im Ring bewirken, und zwar — wie auch anschaulich aus den Valenzstrukturen (c), (d), (e) ersichtlich — hauptsächlich in *o* und *p*; aber in geringem Maße auch in *m*. Für den Fall, daß $\delta_X = 0$, d. h. daß die π-Elektronen in X ebenso fest gebunden sind wie an den C-Atomen, ist die durch diesen Effekt bedingte Störung der Ladungsverteilung in der letzten Spalte der Tabelle 1 eingetragen. Der Effekt wirkt im Sinne einer Verminderung des Absolutwertes des elektrischen Momentes der $C-Cl$-Bindung. Er wird mit abnehmendem δ_X zunehmen, d. h. in der Reihenfolge $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ anwachsen, also in der umgekehrten Reihenfolge wie der induktive Effekt.

In Wirklichkeit wird $\delta_1 \neq 0$ sein, und zwar im Falle der Halogene $\delta_1 > 0$. Dann überlagern sich induktiver und mesomerer Effekt; und zwar wirken sie im ganzen einander entgegen. Diese Überlagerung ist aber nicht additiv. Eine allgemeine Formel für die Abhängigkeit der Ladungsstörung von δ_X, δ_1 (und eventuell $\delta_2 = \delta_6$) kann nicht angegeben werden. Man ist vielmehr auf ziemlich langwierige numerische Berechnungen für einzelne Werte der δ_i angewiesen. Solche sind (mit $\delta_2 = \delta_6 = 0$) von Wheland und Pauling ausgeführt

[1]) Die Benennung „tautomerer Effekt", die Ingold auch (aber in etwas allgemeinerem Sinne) benutzt, erscheint uns hingegen unzweckmäßig. Denn Tautomerie liegt nur vor, wenn zwei verschiedene Formen eines Moleküls mit verschiedener Atomanordnung und mit bestimmten, verschiedenen Energien existieren. Hier aber handelt es sich um die Beschreibung eines Zustandes bestimmter Energie durch verschiedene Valenzstrukturen, von denen keine allein einem Zustand bestimmter Energie des Moleküls zugeordnet werden kann.

worden; dabei haben WHELAND und PAULING die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für die $\Delta \varrho_i$ erhalten[1]). Aus diesen haben wir noch die ihnen entsprechenden Dipolmomente $\Delta \mu$ berechnet und in der letzten Zeile der Tabelle 1 eingetragen (mit dem für $C-Cl$-gültigen Werte des Abstandes $C-X = 1{\cdot}69 \cdot 10^{-8}$ cm).

In den ersten beiden Beispielen findet eine Verarmung, im dritten Beispiel eine Anreicherung an Elektronen in o und p statt. Durch passende Wahl der Parameter δ_X, δ_1 hat man es ziemlich weitgehend in der Hand, die Ladungsverteilung zu variieren.

Es ist nun bekannt, daß alle Halogene nach p, o dirigieren; und zwar stärker nach p als nach o. (Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß es zwei o-, aber nur eine p-Stellung gibt.) Die einzigen wirklich quantitativen Daten über die dirigierende Wirkung der Halogene liegen in den Messungen von HOLLEMAN und Mitarbeitern[2]) über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Nitrierung vor[3]).

Für die Differenz der Aktivierungswärmen Q_o, Q_p für die Nitrierung in o und p folgt aus diesen Versuchen

$$Q_o - Q_p = 560 \text{ cal für } C_6H_5J$$
$$Q_o - Q_p = 647 \text{ cal für } C_6H_5Br$$
$$Q_o - Q_p = 825 \text{ cal für } C_6H_5Cl;$$

es wird also p leichter substituiert als o. Die m-Verbindungen entstehen nicht in meßbarer Menge. Die Unterschiede zwischen o und p nehmen in der Reihenfolge $J \rightarrow Br \rightarrow Cl$ zu.

1) Siehe Tabelle 5 der Arbeit von WHELAND und PAULING. 2) Zitate siehe HÜCKEL, E., a. a. O. 3) WHELAND und PAULING erwähnen diese Messungen nicht. Sie behaupten aber, daß die dirigierende Wirkung in der Reihenfolge $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ zunähme, also in der umgekehrten Reihenfolge wie die Differenzen der Aktivierungswärmen für o und p. Dies ist offenbar in dem Sinne gemeint, daß in dieser Reihenfolge die Substituierbarkeit der Halogenbenzole zunehmend leichter erfolgte; denn WHELAND und PAULING geben an, daß F, Cl, Br die Substituierbarkeit, verglichen mit dem Benzol selbst, erschwere, J hingegen sie erleichtere. Sie geben leider nicht an, auf welche Versuche sich diese Behauptung stützt. Wir haben keine Experimente ausfindig machen können, auf die diese Behauptungen mit Sicherheit gegründet werden könnten. Vielleicht beziehen sich WHELAND und PAULING hier auf Versuche von BRAUN und FRIEDSAM (Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1680) über die Ringschlüsse von Dibenzylessigsäurehalogeniden. Diese Versuche gestatten aber u. E. keine Schlüsse auf das Verhalten der Halogenbenzole selbst bei Substitutionsreaktionen. Wir lassen daher einen Vergleich der Leichtigkeit der Substituierbarkeit bei halogenierten Benzolen mit dem Benzol selbst außer Betracht.

Auf Grund des induktiven und mesomeren Effektes ist dieses Verhalten nun mit der Grundhypothese von WHELAND und PAULING, daß eine Anreicherung an π-Elektronen die Substitution erleichtere, nicht in Einklang zu bringen. Damit nämlich nach dieser Hypothese Dirigierung nach p und o zustande kommt, muß der mesomere Effekt den induktiven überwiegen, d. h. es müssen relativ kleine Werte von δ_X angenommen werden. Hiermit aber ergibt sich, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, p und o als gleich stark gestört. Einen Unterschied zwischen p und o könnte man nun zwar durch Berücksichtigung der Größen $\delta_2 = \delta_6$ erhalten. Dies wurde indessen (mit positiven Werten von δ_2, die anzunehmen sind) eine Vermehrung der negativen Ladung der π-Elektronen in o und eine Verminderung in p hervorrufen; also gerade das Gegenteil von dem, was man braucht, um das beobachtete Verhalten mit der Hypothese von WHELAND und PAULING in Einklang zu bringen.

c) Der Polarisierbarkeitseffekt. Überlagerung von induktivem, mesomerem und Polarisierbarkeitseffekt. Bemerkungen über das Verhalten des Naphthalins.

Um diesen Widersprüchen zu entgehen, ziehen WHELAND und PAULING mit INGOLD einen dritten Effekt heran, den sogenannten „Polarisierbarkeitseffekt"; INGOLD bezeichnet ihn als „inductomeric effect". Dieser Effekt soll darin bestehen, daß die Ladungsverteilung des π-Elektronen während (oder vor) der Reaktion durch den herantretenden Substituenten („attacking group") verändert wird; und zwar infolge der Anwesenheit des Substituenten X beim Herantritt an die verschiedenen C-Atome verschieden stark. Es wird angenommen, daß der herantretende Substituent bestrebt ist, Elektronen aufzunehmen („electron seeking"). Deshalb wird seine Wirkung auf die Ladungsverteilung der π-Elektronen durch ein $\delta' > o$ bei demjenigen C_i-Atom gemessen, an das der Substituent herantritt. Bei unserer geringen Kenntnis über den Substitutionsmechanismus muß dieser Polarisierbarkeitseffekt als rein hypothetisch angesehen werden.

Mit diesem Effekt stehen nun im ganzen drei Effekte zur Verfügung, die sich gegeneinander ausspielen lassen. So können WHELAND und PAULING mit passend gewählten Werten der Parameter δ_X, δ_1, δ' jetzt in der Tat erreichen, was sie brauchen: Nämlich ein Anwachsen der negativen Ladungsdichte in der Reihenfolge $m \rightarrow o \rightarrow p$; aus dieser Reihenfolge ergibt sich dann mit ihrer Hypothese die beob-

achtete Reihenfolge der Substituierbarkeit an den verschiedenen C-Atomen. Um dieses Ergebnis zu erhalten, müssen die Werte der Parameter δ_X, δ_1 so gewählt werden, daß sich ohne Berücksichtigung des Polarisierbarkeitseffektes induktiver und mesomerer Effekt weitgehend aufheben, damit die geringen Unterschiede des Polarisierbarkeitseffektes für die verschiedenen Stellungen neben denen der beiden anderen Effekte zusammen von Einfluß werden können.

So erhalten z. B. WHELAND und PAULING mit $\delta_X = 4$ für kleine δ_1, δ' [1]):

$$\Delta\varrho_o = -0{\cdot}036 + 0{\cdot}152\,\delta_1 - 0{\cdot}402\,\delta'$$
$$\Delta\varrho_m = +0{\cdot}002 - 0{\cdot}009\,\delta_1 - 0{\cdot}339\,\delta'$$
$$\Delta\varrho_p = -0{\cdot}024 + 0{\cdot}099\,\delta_1 - 0{\cdot}400\,\delta'.$$

Dies ergibt z. B. mit $\delta_1 = 0{\cdot}4$ bzw. $\delta_1 = 0{\cdot}3$ und $\delta' = 0{\cdot}2$ die folgenden Werte der Tabelle 2.

Tabelle 2.

	$\delta_1 = 0{\cdot}4$			$\delta_1 = 0{\cdot}3$		
	$\Delta\varrho_o$	$\Delta\varrho_m$	$\Delta\varrho_p$	$\Delta\varrho_o$	$\Delta\varrho_m$	$\Delta\varrho_p$
Anteil des mesomeren Effekts	−0·036	+0·002	−0·024	−0·036	+0·002	−0·024
Anteil des induktiven Effekts	+0·061	−0·004	+0·040	+0·046	−0·003	+0·030
Mesomerer u. induktiver Effekt	+0·025	−0·002	+0·016	+0·010	−0·001	+0·006
Polarisierbarkeitseffekt	−0·080$_4$	−0·068	−0·080	−0·080	−0·068	−0·080
Gesamteffekt	−0·055	−0·069	−0·064	−0·071	−0·069	−0·074

Die Anteile der drei Effekte bei den Halogenbenzolen nach den Berechnungen von WHELAND und PAULING. ($\delta_X = 4$, $\delta' = 0{\cdot}2$.)

Ein und dieselbe Reihenfolge *p*, *o*, *m* wird also bei nur geringer Änderung des Parameters δ_1 nicht gefunden. Das zweite Beispiel würde nach der Hypothese von WHELAND und PAULING bevorzugte Dirigierung nach *p*, das erste aber nach *m* ergeben. Bei der Empfindlichkeit des Ergebnisses gegenüber der Wahl der Parameterwerte kann also keine Rede davon sein, daß die Mitberücksichtigung des Polarisierbarkeitseffektes eine Deutung der beobachteten Regeln liefert. Beachtet man weiterhin, daß die Unterschiede der Ladungsdichten

[1]) Allgemein wird für kleine δ_1, δ' (bei Vernachlässigung von $\delta_2 = \delta_6$):

$$\Delta\varrho_i = \alpha_i + \beta_i\,\delta_i - (0{\cdot}406 - \beta_i')\,\delta',$$

worin die Koeffizienten α_i, β_i, β_i' von δ_X abhängen; 0·406 ist für alle C-Atome gleich. Es ist der Koeffizient des Polarisierbarkeitseffektes im Benzol.

an den verschiedenen Stellen sehr klein sind, so ist es auch nicht berechtigt, den Einfluß der Störungen $\delta_2 = \delta_6$ neben den anderen Effekten zu vernachlässigen. Praktisch kann man dann aber erst recht jedes gewünschte qualitative Ergebnis erhalten.

Trotzdem dürfte es sehr schwer fallen, ja unmöglich sein, die Reihenfolge der dirigierenden Wirkung der Halogenbenzole, wie sie in dem Anwachsen der Differenzen der Aktivierungswärmen $Q_o - Q_p$ vom Jod zum Cl zum Ausdruck kommt (s. S. 177) in dieser Weise zu deuten. Denn der mesomere Effekt, der eine Anhäufung negativer Ladung in o und p bedingt, nimmt mit δ_X ab, d. h. er wächst in der Reihenfolge $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$; der induktive Effekt aber, der eine Verarmung hervorruft, wächst mit δ_1, d. h. in der Reihenfolge $J \rightarrow Br \rightarrow Cl$. Wenn man es also auch so einrichten kann, daß sich die beiden Effekte für ein Halogen nahe aufheben — wie das notwendig ist, damit der Polarisierbarkeitseffekt von Einfluß werden kann — so wird dies für die übrigen Halogene nicht mehr möglich sein. Für diese wird dann entweder der mesomere oder der induktive Effekt überwiegend werden; und damit ergibt sich dann die Unmöglichkeit auf Grund der Hypothese von WHELAND und PAULING für diese übrigen Halogene ein Ergebnis zu erhalten, das mit dem beobachteten Verhalten in Einklang ist.

Schließlich ist noch festzustellen, daß die Unterschiede der Ladungsdichten, die WHELAND und PAULING hier errechnen, größenordnungsmäßig gar nicht mit den Unterschieden übereinstimmen, die sie bei anderen substituierten Benzolen erhalten, und die dort für eine ungefähr gleich stark dirigierende Wirkung wie bei den Halogenbenzolen verantwortlich zu machen sind. So geben sie z. B. im Falle der Benzoesäure, in der die $COOH$-Gruppe nach m dirigiert, folgende Werte der $\Delta\varrho_i$ für die verschiedenen Stellungen an:

$$\Delta\varrho_o = 0{\cdot}15; \quad \Delta\varrho_m = -0{\cdot}00; \quad \Delta\varrho_p = 0{\cdot}17.$$

Für die Nitrierung dieser Verbindung, bei der neben dem m- auch noch das o-Produkt entsteht, leitet man aus den Versuchen von HOLLEMAN eine Differenz der Aktivierungswärmen

$$Q_o - Q_m = 800 \text{ cal}$$

ab, also nahezu denselben Wert wie im Falle der Nitrierung des Chlorbenzols für die Differenz $Q_o - Q_p = 825$ cal. Während also bei der Benzoesäure nach WHELAND und PAULINGs Ergebnis ein Unterschied von etwa $0{\cdot}15\,\varepsilon$ für die Differenz von 800 cal verantwortlich zu

machen wäre[1]), muß nach WHELAND und PAULINGS Ergebnis im Falle des Chlorbenzols (bei derselben Reaktion!) ein Unterschied von etwa nur 0·003 ε für nahezu dieselbe Differenz von 825 cal verantwortlich gemacht werden.

Man muß hieraus schließen, daß die von WHELAND und PAULING für die Ladungsverteilung erhaltenen Ergebnisse entweder im Falle der Halogenbenzole oder im Falle der Benzoesäure oder aber in beiden Fällen in keiner Weise der Wirklichkeit entsprechen können; und zwar gilt dies unabhängig von der speziell von ihnen getroffenen Wahl der Werte für die Parameter, welche die Ladungsstörung bestimmen. Würden diese Ergebnisse auch nur größenordnungsmäßig in beiden Fällen zutreffen, so könnte von einer merkbaren dirigierenden Wirkung z. B. des *Cl* überhaupt keine Rede sein.

Wir werden später aus anderen Betrachtungen am Nitrobenzol zu dem Schluß kommen, daß die Ladungsunterschiede, welche WHELAND und PAULING bei der Benzoesäure erhalten, ganz erheblich zu groß sind. Andererseits erscheinen die Ladungsunterschiede, wie sie von diesen Autoren für die Halogenbenzole angegeben werden, sehr klein. Der Grund dafür, daß die Ladungsunterschiede hier so klein ausfallen, liegt in folgendem. WHELAND und PAULING nehmen die den Polarisierbarkeitseffekt bestimmende Größe δ' als etwa von derselben Größenordnung wie die den induktiven Effekt bestimmende Größe δ_1 an. Für den Einfluß des Polarisierbarkeitseffektes auf die dirigierende Wirkung kommt es nun auf die Unterschiede dieses Effektes an den verschiedenen Stellen an[2]). Diese Unterschiede aber werden erst durch den Substituenten hervorgerufen, und zwar durch den von diesem herrührenden mesomeren Effekt. Da mesomerer und induktiver Effekt sich nahe aufheben, so ergibt sich, daß die genannten Unterschiede in bezug auf die Störungen δ_1, δ' etwa klein von zweiter Ordnung[3]) sein müssen, verglichen mit den Unterschieden, welche jeder der beiden anderen Effekte (induktiver und mesomerer) für sich allein hervorrufen würden. Infolgedessen betragen z. B. im zweiten Falle der Tabelle ($\delta_1 = 0·3$), den WHELAND und PAULING der Beobachtung unter Zugrundelegung ihrer Hypothese der Beobachtung qualitativ angepaßt haben, die Unterschiede der $\Delta\varrho_i$ nur 0·003 zwi-

[1]) Wir haben hier dabei noch diejenigen von WHELAND und PAULING als vernünftig diskutierten Ladungsdichten zugrunde gelegt, die den kleinsten Unterschied $\Delta\varrho_o - \Delta\varrho_m$ ergeben. [2]) Vgl. S. 179, Anm. 1. [3]) Dies gilt allerdings nicht exakt im mathematischen Sinne.

schen *o* und *p* und 0·002 zwischen *m* und *o*. Demgegenüber ergibt der induktive Effekt allein die Unterschiede von +0·016 bzw. −0·049.

Wheland und Pauling müssen den Polarisierbarkeitseffekt noch in einem anderen Falle heranziehen, um auf Grund ihrer Hypothese das beobachtete Verhalten deuten zu können; nämlich beim Naphthalin. Infolge der Tatsache, daß die Atomfelder der mittleren *C*-Atome, die kein *H*-Atom tragen, von denen der übrigen abweichen, wird beim Naphthalin eine Abweichung der Ladungsdichten $\Delta\varrho_\alpha$, $\Delta\varrho_\beta$ in den *α*- bzw. *β*-Stellungen von der Ladungsdichte im Benzol auftreten. Charakterisiert man die Feldabweichung bei den mittleren *C*-Atomen durch ein $\delta > 0$ (was nach Wheland und Pauling angenommen werden muß), so erhält man auf Grund des durch *δ* bedingten induktiven Effektes $\Delta\varrho_\beta - \Delta\varrho_\alpha < 0$, d. h. in *β* eine größere Elektronendichte als in *α*. (Der mesomere Effekt kommt hier nicht in Betracht.) Nach Wheland und Paulings Hypothese müßte also infolge des induktiven Effekts allein Substitution in *β* leichter eintreten als in *α*. In Wirklichkeit ist das umgekehrte der Fall. Um dennoch zu Übereinstimmung mit der Beobachtung zu gelangen, wird von Wheland und Pauling der Polarisierbarkeitseffekt herangezogen. Im Gegensatz zum Benzol ist dieser infolge der geringeren Symmetrie des Moleküls schon im unsubstituierten Molekül und ohne Rücksicht auf *δ* für *α*- und *β*-Stellung verschieden groß, und zwar erhalten Wheland und Pauling für $\delta = 0$:

$$\Delta\varrho_\alpha = -0{\cdot}44\,\delta' \quad \Delta\varrho_\beta = -0{\cdot}40\,\delta';$$

also in *α* größere Elektronendichte als in *β*, und damit angeblich Übereinstimmung mit der Beobachtung. Von einer solchen kann u. E. noch nicht gesprochen werden. Denn dieser Unterschied $\Delta\varrho_\beta - \Delta\varrho_\alpha$ ist wie bei den Halogenbenzolen schon an sich recht klein verglichen mit den Unterschieden, die Wheland und Pauling in anderen Fällen angeben (mit $\delta' = 0{\cdot}2$ wird er 0·008); außerdem aber wirkt ihm noch der durch *δ* bestimmte induktive Effekt entgegen. (Über seine Größe machen Wheland und Pauling keine Angaben.) Durch passende Wahl des Verhältnisses δ'/δ kann man das dem gewünschten Vorzeichen der Differenz $\Delta\varrho_\beta - \Delta\varrho_\alpha$ entgegengesetzte Vorzeichen ebensogut erhalten wie das gewünschte.

Zusammenfassend ist also festzustellen: Im Falle der Halogenbenzole und des Naphthalins liefert die Theorie von Wheland und Pauling erstens die beobachteten Regeln nicht. Zweitens stehen

ihre Ergebnisse, wenn man die die Störungen bestimmenden Parameter willkürlich so wählt, daß sich in jedem Einzelfall qualitativ Übereinstimmung mit der Beobachtung ergibt, größenordnungsmäßig mit ihren Ergebnissen in anderen Fällen in striktem Widerspruch. Es fehlt ferner bei Wheland und Pauling der — wohl kaum zu erbringende — Nachweis, daß innerhalb der Reihe der Halogenbenzole eine vernünftige Wahl der Parameter möglich ist, welche die richtige Reihenfolge $J \to Br \to Cl$ in ihrer dirigierenden Wirkung liefert. Die dirigierende Wirkung des Polarisierbarkeitseffektes ist sehr klein, und sein angenommener Einfluß auf das Eintreten von Substitutionsreaktionen ist als rein hypothetisch anzusehen.

Legt man andererseits meine Hypothese zugrunde, daß Erhöhung der negativen Ladung der π-Elektronen das Eintreten der Reaktion erschwere, so erhält man für sehr große Werte von δ_X, für die der induktive Effekt allein auftritt, bei den Halogenbenzolen Dirigierung nach *o* und *p*; und zwar, wie aus der ersten Spalte von Tabelle 1 ersichtlich, bei Alleinberücksichtigung von δ_1 bevorzugte Orientierung nach *o* im Gegensatz zum Experiment[1]). Berücksichtigt man aber neben δ_1 auch noch $\delta_2 = \delta_6$, so kann sich das Verhältnis umkehren, wenn nämlich $\delta_2/\delta_1 > 1/7$ (siehe (2) und die zweite Spalte von Tabelle 1). Nimmt man an, daß diese Bedingung für die Werte δ_1, δ_2 erfüllt ist, so erhält man Übereinstimmung mit dem Experiment; und ferner, da δ_1 vom *J* zum *Cl* anwachsen wird, das Anwachsen der Differenzen $Q_o - Q_p$ in der Reihenfolge *J*, *Br*, *Cl* richtig. Allerdings muß man dabei noch annehmen, daß die δ_2 entsprechende Verminderung der Ladung der σ-Elektronen in *o* keine Erleichterung für die Substitution bedeutet, im Gegensatz zur Wirkung einer Verminderung der π-Elektronendichte; denn sonst würde doch wieder *o* leichter als *p* substituiert werden müssen.

Die Erklärung der *p*, *o* dirigierenden Wirkung der Halogene auf Grund meiner Hypothese aus dem induktiven Effekt allein ist wegen der genannten notwendigen Zusatzannahmen auch nicht völlig befriedigend. Jedenfalls aber führt sie nicht zu derartigen Widersprüchen, wie die Erklärung von Wheland und Pauling. Insbesondere ergibt sie auch zwischen *p* und *o* einerseits und *m* andererseits einen größeren Unterschied der Ladungsdichten als nach Wheland und Pauling.

[1]) Die ungenügende Näherung meiner früheren Arbeit ergab hier Bevorzugung von *p* vor *o*.

Es fragt sich nun, ob sich für ein merkliches Auftreten des hier vernachlässigten mesomeren Effektes bei den Halogenbenzolen andere Begründungen als die von WHELAND und PAULING gegebene anführen lassen.

d) Mesomerer, induktiver Effekt und Dipolmomente.

Für das Vorliegen des mesomeren Effektes bei den Halogenbenzolen will SUTTON[1]) einen Beweis aus dem Vergleich der Dipolmomente der Halogenbenzole mit denjenigen der entsprechenden Halogenalkyle erbracht haben; und zwar soll der mesomere Effekt den induktiven überwiegen, und dieses Überwiegen in der Reihenfolge $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ anwachsen. Hierauf nimmt auch INGOLD[2]) Bezug. WHELAND und PAULING hingegen erwähnen diese Überlegung SUTTONS nicht. Die Folgerungen SUTTONS und diejenigen WHELAND und PAULINGS sind nun miteinander nicht verträglich. Denn nach WHELAND und PAULING müssen sich induktiver und mesomerer Effekt sehr nahe kompensieren, damit das beobachtete Verhalten durch den Polarisierbarkeitseffekt wesentlich mit bestimmt sein, und somit gedeutet werden kann. Daraus folgt aber, daß die beiden ersteren Effekte zusammen das Dipolmoment nur sehr wenig beeinflussen können, während nach SUTTON der Einfluß des mesomeren Effektes auf das Dipolmoment beträchtlich überwiegen soll. Die Beeinflussungen $\Delta\mu$ der Dipolmomente durch die beiden Effekte, wie sie sich aus den von WHELAND und PAULING für verschiedene δ_X, δ_1 berechneten $\Delta\varrho_i$ ergeben, haben wir berechnet[3]) und in der letzten Zeile der Tabelle 1 eingetragen. Man sieht, daß z. B. für $\delta_X = 4$, $\delta_1 = 0{\cdot}4$ sich nur eine Vergrößerung $|\Delta\mu| = 0{\cdot}13$ D.E. ergibt[4]).

Die Tatsache, daß die Momente der Halogenbenzole kleiner sind, als die der entsprechenden Halogenalkyle, trifft zu. Indessen ist dies allein natürlich keinerlei Beweis für das Vorliegen des mesomeren Effektes. Denn sie kann ihren Grund einfach darin haben, daß die Elektronenstruktur der Einfachbindung $Cl{-}C_{\text{aromat.}}$ eine andere als

---

1) SUTTON, L. E., Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 688. 2) INGOLD, C. K., loc. cit. 3) Unter Zugrundelegung der Werte von $1{\cdot}41^{-8}$ cm für die $C{-}C$-Abstände und von $1{\cdot}69 \cdot 10^{-8}$ cm für den Abstand $C_1{-}X$, der für $C_1{-}Cl$ gemessen ist. 4) $\delta_X = 4$, $\delta_1 = 0{\cdot}4$ ist nicht der Fall, welcher nach WHELAND und PAULING dem beobachteten Verhalten angepaßt ist, sondern $\delta_X = 4$, $\delta_1 = 0{\cdot}3$ (siehe Tabelle 2). Für letzteren Fall haben WHELAND und PAULING die Störungen $\Delta\varrho_X$, $\Delta\varrho_1$ nicht angegeben. Hierfür würde die Vergrößerung des Dipolmoments kleiner ausfallen als mit $\delta_1 = 0{\cdot}4$; vielleicht würde sich eine geringe Verkleinerung des Moments (d. h. $\Delta\mu > 0$) ergeben.

diejenige der Einfachbindung $Cl-C_{\text{aliphat.}}$ ist. Es ist nun aber von SUTTON als entscheidend angeführt, daß die Unterschiede der Dipolmomente zwischen den aliphatischen Halogeniden und den entsprechenden Halogenbenzolen in der Reihenfolge $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ anwachsen, also in der Reihenfolge, die man erwarten muß, wenn der (in dieser Reihenfolge anwachsende) mesomere Effekt maßgebend ist. Die folgende Tabelle enthält die von SUTTON angegebenen Werte der Dipolmomente in DEBYE-Einheiten:

Tabelle 3.

$X =$	Cl	Br	J
t-C_4H_9X	2·15	2·21	2·13
C_6H_5X	1·56	1·52	1·27
Differenz	0·59	0·69	0·86

Dipolmomente der t-Butylhalogenide und Halogenbenzole in DEBYE-Einheiten nach SUTTON.

Dabei hat SUTTON zum Vergleich die Momente der t-Butylhalogenide verwendet. Für diese ergeben sich innerhalb der Halogenalkyle die größten Werte, was SUTTON auf die größere Polarisierbarkeit der t-Butyle zurückführt. Da andererseits in den Halogenbenzolen das Phenyl eine große Polarisierbarkeit aufweisen wird, soll beim Vergleich mit den t-Butylen der Einfluß der Polarisierbarkeiten am besten ausgeschaltet[1]), und damit ein Schluß auf den Einfluß des mesomeren Effektes auf das Moment möglich sein.

Man erkennt aus der Tabelle 3 in der Tat ein Anwachsen der Differenzen der Momente vom Cl zum J. SUTTON deutet die Differenzen und ihr Anwachsen als Folge des mesomeren Effektes und dessen Zunahme vom Cl zum J. Da die Tatsache, daß die Momente der Halogenbenzole kleiner als die der t-Butylhalogenide sind, an sich nichts für das Vorhandensein des mesomeren Effektes beweist, könnte

[1]) SUTTON will damit auch den induktiven Effekt möglichst weitgehend eliminieren. Man kann aber nicht angeben, wieweit dies wirklich der Fall ist. Denn im Falle der Alkyle ist die Polarisierbarkeit nur auf Verschiebungen der nicht zur $C-X$-Bindung gehörigen σ-Elektronen zurückzuführen; bei den Halogenbenzolen aber abgesehen vom mesomeren Effekt auf Verschiebungen der σ-Elektronen und den induktiven Effekt der π-Elektronen. Nimmt man an, daß die Polarisierbarkeit der σ-Elektronen bei den Halogenalkylen und den Halogenbenzolen dieselbe sei, so ist im Unterschied der Momente induktiver und mesomerer Effekt zugleich enthalten.

man das Anwachsen der Differenzen vom *Cl* zum *J* aber ebenso gut durch eine Abnahme des induktiven Effektes von *Cl* zum *J* deuten[1].

Vor allem aber ändert sich das Bild wesentlich, wenn man neuere Bestimmungen der Dipolmomente benutzt, die aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen abgeleitet und in Tabelle 4 unter Angabe der Autoren eingetragen sind.

Tabelle 4. Dipolmomente der Halogenbenzole und Halogenalkyle in D.E.

$X =$	*F*	*Cl*				*Br*				*J*		
	A. u. S.[2]	S.[3]	M.[4]	G. u. S.[5]	A. u. S.[2]	S.[3]	M.[4]	G. u. S.[5]	A. u. S.[2]	S.[3]	M.[4]	A. u. S.[2]
CH_3X . .	1·81	1·88	1·83	—	—	1·80	1·75	—	1·78	1·63	1·60	1·59
C_2H_5X .	1·92	2·03	2·00	—	1·86	1·88	1·99	—	2·02	1·65	1·93	1·90
n-C_3H_7X	—	2·00	2·04	—	—	1·79	2·01	—	—	1·63	1·97	—
n-C_4H_9X	—	1·97	—	—	2·04	1·88	—	—	—	1·73	—	—
t-C_4H_9X	—	2·15	—	—	—	2·21	—	—	—	2·13	—	—
C_6H_5X .	1·57	1·56	—	1·73	1·70	1·52	—	1·71	—	1·27	—	—

Leider sind die Momente der *t*-Butylhalogenide, sowie des Jodbenzols aus Messungen an Dämpfen nicht bestimmt worden; und das Moment des Butylfluorids ist überhaupt nicht bekannt. Letzteres wird man aber aus den Werten für CH_3F, C_2H_5F zu etwa 2·00 oder wenig größer extrapolieren dürfen. Vergleicht man nun die *t*-Butylhalogenide mit den Halogenbenzolen, so findet man jetzt als Differenzen für:

F	*Cl*	*Br*	*J*
(0·43 extrapol.)	0·42 bis 0·45	0·50	(0·86 alter Wert)

Abgesehen von dem alten Wert für C_6H_5J ist von einem deutlichen Gang innerhalb der Reihe $F \rightarrow J$ nicht mehr die Rede (der Wert 0·43 für C_6H_5F dürfte eher zu klein als zu groß extrapoliert sein). Hiernach kann also die Suttonsche Begründung für das Auftreten des mesomeren Effektes bei den Halogenbenzolen nicht mehr als stichhaltig angesehen werden[6].

[1]) Vgl. die vorige Anmerkung. [2]) MacAlpine und Smyth, C. P., J. chem. Physics **2** (1934) 499; **3** (1935) 55, 347. [3]) Alte Werte nach Sutton, a. a. O. [4]) Mahanti, Philos. Mag. Ind. Soc. (7) **20** (1935) 274. [5]) Groves, L. G. und Sugden, S., J. chem. Soc. London **1935**, 971. [6]) Allerdings sind möglicherweise auch die wahren Werte der Momente der *t*-Butylhalogenide andere als die Suttonschen. Dann könnte sich doch wieder der Gang in den Differenzen einstellen.

Bildet man andererseits z. B. die Differenzen der Momente der Äthylhalogenide und der Halogenbenzole, so findet man für diese:

F	Cl	Br	J
0·35	0·27 bis 0·30	0·28	(0·66; aus dem alten Wert für C_6H_5J).

Deutet man die Unterschiede dieser Differenzen als Unterschiede der Summen von induktivem und mesomerem Effekt, so kommt man in Übereinstimmung mit der Folgerung aus der Theorie von Wheland und Pauling, daß sich diese beiden Effekte stets nahe aufheben müssen[1]). Es ist aber eine solche Deutung willkürlich, da man über eine etwaige Änderung der Struktur der σ-Bindung beim Übergang von $X-C_{ar.}$ zu $X-C_{al.}$ sowohl für ein bestimmtes Halogen[2]), als auch über einen etwaigen Gang dieser Änderung in der Reihe der Halogene nichts weiß.

Soll entsprechend meiner früheren Deutung der induktive Effekt allein die dirigierende Wirkung erklären, so wirkt dieser im Sinne einer Vergrößerung des Absolutwertes des Momentes ($\Delta\mu < 0$); man muß dann annehmen, daß der Bindung $X-C_{ar.}$ (abgesehen vom induktiven Effekt) ein erheblich kleineres Moment zuzuschreiben ist als der Bindung $X-C_{al.}$.

So ergibt z. B. $\delta_1 = 0{\cdot}3$, $\delta_2 = \delta_6 = 0{\cdot}06$: $\Delta\mu = -0{\cdot}80$; also durch Vergleich mit C_2H_5Cl einen Unterschied von etwa $2{\cdot}00 - 1{\cdot}70 + 0{\cdot}8 = 1{\cdot}1$ der Momente einer $X-C_{al.}$- und einer $X-C_{ar.}$-Bindung (abgesehen vom induktiven Effekt). Demgegenüber würde nach Wheland und Pauling dieser fiktive Unterschied erheblich kleiner ausfallen, nämlich nahe durch die Differenz 0·30 der gemessenen Werte gegeben sein. Man wird geneigt sein, anzunehmen, daß dies Ergebnis zu ungunsten meiner Deutung und zugunsten der Deutung von Wheland und Pauling spricht. Ein Beweis dafür ist es aber nicht. Auffallend ist, daß beim C_6H_5J, wo der induktive Effekt am kleinsten sein wird, tatsächlich eine sehr erhebliche Differenz zwischen $J-C_{al.}$ und $J-C_{ar.}$ zu bestehen scheint, was zugunsten meiner Deutung ausgelegt werden kann.

---

[1]) Daß diese Folgerung zu Schwierigkeiten führt, ist auf S. 180 ausgeführt worden. [2]) Wenn hier keine Änderung bestände, so würde nach Wheland und Pauling $\Delta\mu \approx 0$ folgen, d. h. die Momente der Halogenalkyle und Halogenbenzole müßten ungefähr gleich sein.

Alles in allem kann man, wie man sieht, aus der Betrachtung der Dipolmomente keinerlei bindende Schlüsse ziehen. Im ganzen gesehen spricht das Verhalten der Halogenbenzole (und des Naphthalins) zugunsten meiner und zu ungunsten der WHELAND und PAULINGschen Hypothese. Denn während mit letzterer Regeln nicht erhalten werden können, ist dies mit der ersteren unter Hinzunahme einer einzigen Annahme über das Verhältnis δ_2/δ_1 möglich.

Eine wirklich befriedigende Theorie ist aber jedenfalls mit den bisherigen Methoden hier nicht zu erhalten.

III. Nicht halogensubstituierte Benzole. Heterocyclische Verbindungen.

Zugunsten ihrer Hypothese führen WHELAND und PAULING nun verschiedene Argumente an. Als erstes die Tatsache, daß die CH_3-Gruppe im Toluol wie die Halogene nach p, o dirigiert. Die dirigierende Wirkung dieser Gruppe, gemessen durch die Differenz der Aktivierungswärmen, ist dabei bei der Nitrierung erheblich geringer als die der Halogene. Die Differenzen in cal (vgl. die Werte für die Halogene, S. 177) betragen hier:

$$Q_o - Q_p = 135; \quad Q_m - Q_o = 1490; \quad Q_m - Q_p = 1625.$$

Es entsteht im Gegensatz zu dem Verhalten der Halogenbenzole auch die m-Verbindung in meßbarer Menge. Man darf daraus schließen, daß beim Vergleich der Halogenbenzole mit dem Toluol die Differenzen $Q_m - Q_p$ einerseits und $Q_o - Q_p$ andererseits sich in gleichem Sinne ändern. Dies ist auf Grund meiner Hypothese zu erwarten, wenn in allen diesen Fällen der induktive Effekt maßgebend ist, wobei $\delta_1 > 0$, und für Toluol kleiner als für die Halogenbenzole ist; und wenn ferner δ_2/δ_1 in allen diesen Fällen ungefähr denselben Wert ($>1/7$) hat.

Auch WHELAND und PAULING nehmen für das Toluol an, daß der induktive Effekt maßgebend sei. Sie behaupten aber, daß beim Toluol $\delta_1 < 0$ sein müsse und begründen dies durch die Richtung des Dipolmoments des Toluols. Dieses ist nämlich umgekehrt wie bei den Halogenbenzolen gerichtet und hat den Wert $\mu = 0{\cdot}4$ D.E. Hieraus folgern WHELAND und PAULING, daß eine Verschiebung von Elektronen aus dem Substituenten zum C_1-Atom hin stattgefunden haben müsse (verglichen mit der Elektronenverteilung in einer $C-H$-Bindung), und daraus, daß δ_1 negativ sei. Ein negativer Wert von δ_1 würde aber nach meiner Hypothese im Widerspruch zum Experiment Dirigierung nach m bedingen; nach der Hypothese von WHELAND

und PAULING aber Dirigierung nach p, o, in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Gegen diesen Schluß ist einzuwenden, daß sich aus der Richtung des kleinen Moments u. E. nichts Sicheres über das Vorzeichen von δ_1 folgern läßt. Es ist nämlich durchaus denkbar, daß beim Ersatz des an C_1 gebundenen H-Atoms durch die CH_3-Gruppe zwar eine Verminderung der Ladungsdichte der σ-Elektronen beim C_1-Atom eintritt (also $\delta_1 > 0$ wird), aber trotzdem ein kleines Moment in der beobachteten Richtung vorhanden ist, das durch die Ladungsverteilung der drei $C-H$-Bindungen in der Methylgruppe bestimmt wird. Das Verhalten des Toluols kann also u. E. nicht zu einer Entscheidung zwischen den beiden Hypothesen führen.

Weiterhin führen WHELAND und PAULING als Beweis für die Richtigkeit ihrer Hypothese das Verhalten des Pyridins an. Bei diesem findet die Substitution (Bromierung, Sulfurierung und Nitrierung) in β-Stellung (entsprechend m) statt; ferner ist das Pyridin schwerer substituierbar als das Benzol. Da das N-Atom eine „größere Elektronenaffinität" hat als das C-Atom in einer $C-H$-Gruppe, so muß nach WHELAND und PAULING hier mit einem großen positiven $\delta_1 = \delta_N$ gerechnet werden; dies aber würde noch unserer Hypothese Dirigierung nach α, γ (entsprechend o, p) und Erleichterung der Substituierbarkeit gegenüber dem Benzol ergeben, beides im Gegensatz zur Beobachtung. Nach der Hypothese von WHELAND und PAULING aber ergibt sich Dirigierung nach β, und, wenn δ_2/δ_N passend und vernünftig gewählt wird, auch Erleichterung der Substitution gegenüber dem Benzol. Gegen diese Betrachtung läßt sich prinzipiell einwenden, daß man von der „Elektronenaffinität" (oder von einem positiven oder negativen Charakter) eines Atoms in einem Molekül in dem hier gemeinten Sinne allgemein überhaupt nicht sprechen kann. Es könnte nämlich sehr wohl sein, daß das N-Atom zwar σ-Elektronen an sich heranzieht, aber dafür π-Elektronen von ihm entfernt werden (verglichen mit dem C-Atom einer $C-H$-Gruppe), so daß allerdings das N-Atom im ganzen „negativer" erscheint als das C-Atom. Diese Möglichkeit ist nicht einmal so unwahrscheinlich. Die anziehende Wirkung des Kerns auf die σ-Elektronen, wird nämlich vermutlich größer sein als diejenige auf die π-Elektronen.

Um Dirigierung nach β und Erschwerung der Substitution gegenüber dem Benzol zu erhalten, nehmen WHELAND und PAULING etwa die Werte $\delta_N = 2$, $\delta_\alpha = 0{\cdot}2$ an. Hiermit erhalten sie die Ladungs-

störungen der π-Elektronen: $\Delta\varrho_N = -0{\cdot}59$, $\Delta\varrho_\alpha = +0{\cdot}17$, $\Delta\varrho_\beta = +0{\cdot}04$, $\Delta\varrho_\gamma = +0{\cdot}18$. Daraus errechnet sich ein durch die Verschiebung der π-Elektronen bedingter Beitrag $\Delta\mu$ zum Moment des Moleküls $\Delta\mu = -4{\cdot}35$ D.E., während der gemessene Gesamtwert μ nur $-2{\cdot}23$ D.E. beträgt. Berücksichtigt man nun, daß die Verschiebung der σ-Elektronen zum N hin ebenfalls einen erheblichen Betrag zum Moment liefern muß, so ergeben also die Annahmen von Wheland und Pauling ein bedeutend zu großes Moment des Moleküls[1]), d. h. eine zu starke Verschiebung der π-Elektronen zum N hin. Ihre Schlüsse können also, was zunächst die Bromierung des Pyridins anbetrifft, nicht als bindend angesehen werden.

Für die Nitrierung und Sulfurierung gilt dies noch weniger. Diese findet nämlich in saurer Lösung statt, und hier ist es gar nicht das Pyridin selbst, das substituiert wird, sondern das Pyridoniumion $[C_5H_5NH]^+$. In diesem aber wird man über die Ladungsverteilung der π-Elektronen wegen der positiven, nicht lokalisierbaren, Überschußladung mit der benutzten Methode überhaupt nichts mehr aussagen können. Es ist ferner durchaus fraglich, ob der Reaktionsmechanismus hier derselbe sein wird wie beim Benzol.

Auch der Fall des Pyridins entscheidet also keineswegs eindeutig zugunsten einer der beiden Hypothesen.

Wie das N-Atom im Pyridin, so sollen auch die Atome O, S im Fünfring des Furans bzw. Thiophens — die in α-Stellung substituiert werden — nach Wheland und Pauling durch ein positives δ zu charakterisieren sein wegen des „elektronegativeren Charakters" dieser Atome verglichen mit C. Man erhält dann nach Wheland und Pauling Dirigierung nach β, wenn $\delta_2 = \delta_5 < \delta/25$; und nach α mit der vernünftigen Annahme $\delta_2 = \delta_5 > \delta/25$. Es ist aber hier ebenso wie beim Pyridin einzuwenden, daß der „elektronegative Charakter" des O- und S-Atoms aus denselben Gründen wie dort keine bestimmte Voraussage über das Vorzeichen von δ_O bzw. δ_S zu machen gestattet. Ferner ist es fraglich, ob das Näherungsverfahren hier angewendet werden darf, u. a. da O und S **zwei** π-Elektronen besitzen.

Wheland und Pauling betrachten ferner Verbindungen wie das Nitrobenzol, die Benzoesäure und deren Ester. Hier sei nur noch das Nitrobenzol besprochen. In dieser Verbindung besitzt das N-Atom

[1]) Durch andere Wahl der Parameter könnte man allerdings die Diskrepanz verringern; es fragt sich aber, ob sich dabei die $\Delta\varrho_i$-Werte erzielen ließen, die ebenso wie die obigen das richtige Ergebnis liefern würden.

zwei, und jedes der beiden O-Atome ein π-Elektron. Hier wird nach WHELAND und PAULING der mesomere Effekt wesentlich. Er besteht in einer Verschiebung von π-Elektronen aus dem Ring und vom N-Atom zu den O-Atomen hin. Als vernünftige δ-Werte geben WHELAND und PAULING etwa an:

$$\delta_O = 4, \ \delta_N = 2, \ \delta_{C_1} = 0\cdot 2.$$

Hiermit berechnen sie die Ladungsstörungen der π-Elektronen[1]):

$$\Delta\varrho_O = -0\cdot 94, \ \Delta\varrho_N = +0\cdot 68, \ \Delta\varrho_1 = +0\cdot 30, \ \Delta\varrho_o = +0\cdot 21, \ \Delta\varrho_m = +0\cdot 05,$$
$$\Delta\varrho_p = +0\cdot 39.$$

Daraus ergibt sich nach ihrer Hypothese Dirigierung nach m und schwerere Substituierbarkeit als für das Benzol, in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die erhaltenen Werte für die $\Delta\varrho_i$ sind nun aber gänzlich unmöglich; es sei denn, daß gleichzeitig mit der durch das Phenyl in der NO_2-Gruppe hervorgerufene Verschiebung der π-Elektronen eine solche der σ-Elektronen im umgekehrten Sinne stattfände. Wenn letzteres aber der Fall sein sollte, verliert das ganze Verfahren, bei dem die π-Elektronen im festen Felde der Kerne und der σ-Elektronen behandelt werden, seine Berechtigung.

Berechnet man nämlich zunächst mit $\delta_O = 4$ $\delta_N = 2$ nach der Methode von WHELAND und PAULING die Ladungsverteilung der π-Elektronen in einer nicht an ein aromatisches oder ungesättigtes System gebundenen NO_2-Gruppe, so findet man:

$$\Delta\varrho'_O = -0\cdot 79; \ \Delta\varrho'_N = +1\cdot 58.$$

Berechnet man ferner den dieser Verschiebung entsprechenden Anteil des Dipolmomentes, so findet man (unter der vereinfachenden Annahme gleicher Atomabstände von $1\cdot 41 - 10^{-8}$ cm und gleicher Valenzwinkel von 120°) für die Nitrogruppe:

$$\Delta\mu' = -4\cdot 35 \text{ D.E.}$$

Hingegen findet man für das Nitrobenzol für den Anteil $\Delta\mu$ der π-Elektronen aus den angegebenen $\Delta\varrho_i$-Werten:

$$\Delta\mu = -22 \text{ D.E. (!)}.$$

Demgegenüber betragen die gemessenen Gesamtmomente μ' einer aliphatisch gebundenen Nitrogruppe

$$\mu' - 3\cdot 2 \text{ D.E.}$$

und des Nitrobenzols[2]) $\mu = -4\cdot 19$ D.E.

Letzterer Wert ist also nur um etwa 1 D.E. größer. Es müßten also völlig andere Werte der Parameter δ_O, δ_N gewählt werden, um Ergeb-

[1]) Hierfür ist die ebene Anordnung aller Atome Voraussetzung.

[2]) MACALPINE und SMYTH, J. chem. Physics **3** (1935) 55.

nisse zu erhalten, die mit den gemessenen Werten der Dipolmomente verträglich sind. Damit würden sich aber auch ganz andere Werte der $\Delta\varrho_i$ ergeben. Das ganze Verfahren scheint uns in diesem Falle überhaupt nicht anwendbar. Es ist hier nicht mehr zulässig, die π-Elektronen in einem festen Felde der σ-Elektronen zu behandeln, und die elektrostatische Wechselwirkung der π-Elektronen sowie ihren Austausch zu vernachlässigen. Das gleiche wird für die $COOH$-Gruppe und ihre Ester gelten. Auch das Phenol und Anilin wird sich nicht mit dieser Methode behandeln lassen, abgesehen davon, daß es fraglich ist, ob bei diesen Verbindungen nicht ein besonderer Mechanismus der Substitutionsreaktionen vorliegt.

Ich hatte seinerzeit auch in diesen Fällen lediglich den induktiven Effekt berücksichtigt und kam dabei bei passender Wahl des Vorzeichens von δ_1 auf Grund meiner Hypothese zu Übereinstimmung mit der Beobachtung. Es ist wohl kein Zweifel, daß dieses Verfahren bei den hier in Rede stehenden Verbindungen nicht begründet werden kann, und daß ganz allgemein die Verhältnisse keineswegs so einfach liegen, wie ich sie damals dargestellt hatte.

Andererseits aber muß der Versuch Whelands und Paulings, die Vorstellungen Ingolds quantentheoretisch so zu fassen, daß sie sich auch nur qualitativ den Beobachtungstatsachen anpassen lassen, als in keiner Weise gelungen angesehen werden. Ebenso liefern die Entwicklungen dieser Autoren keine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen der beiden entgegengesetzten Hypothesen über den Einfluß der Änderung der Ladungsdichte der π-Elektronen auf Substitutionsreaktionen. Das von Wheland und Pauling angewandte Verfahren zur Behandlung des mesomeren Effektes ist bei Verbindungen, bei denen an der Mesomerie andere als C-Atome beteiligt sind, vom theoretischen Standpunkt aus unzulänglich, und führt auch zu durchaus unbefriedigenden und widerspruchsvollen Ergebnissen. Der Polarisierbarkeitseffekt, den diese Autoren in bestimmten Fällen benötigen, um scheinbar Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten, ist als rein hypothetisch anzusehen.

Allgemein können die hier bei den Substitutionsreaktionen an substituierten Benzolen diskutierten Verhältnisse als charakteristisches Beispiel dafür angesehen werden, wie vorsichtig man selbst bei nur qualitativen Betrachtungen der auftretenden Effekte vorgehen muß, und wie unsicher aus solchen Betrachtungen gezogene Schlüsse sein können.

Das Raman-Spektrum des Schwefeltrioxyds.

Von

H. Gerding, W. J. Nijveld und **G. J. Muller.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 12. 36.)

Experimente: Es wurden mit einem E_1-Spektrographen von Hilger im Gebiet 3300 bis 6000 Å, also mit ziemlich großer Dispersion, Raman-Spektra aufgenommen von:

a) Flüssigem Schwefeltrioxyd bei 16°, 30°, 52° und 70°.

b) Flüssigen Gemischen von Schwefeltrioxyd mit Schwefeldioxyd die 75, 50 und 25 Molekülproz. an Trioxyd enthielten (Versuchstemperatur ±50°).

c) Gasförmigem Schwefeltrioxyd unter einem Druck von ungefähr 11 Atm.

Die Resultate sind:

a) Von den 22 bei 16° gefundenen Raman-Linien nimmt die Intensität der Linien 531·5, 1068 und der breiten Doppelbande bei 1389 stark mit der Temperatur zu. Die Intensität der anderen Linien nimmt ab. Eine Verschiebung der Frequenzhöhe mit der Temperatur findet nicht statt.

b) Schwefeltrioxyd und Schwefeldioxyd sind vollkommen mischbar. In den Gemischen wird keine Verbindung gebildet. Bei Verdünnung des Schwefeltrioxydes mit dem Dioxyd nimmt die relative Intensität der Raman-Linien 531·5, 1068 und 1389 sehr merklich zu, die Intensität der anderen Raman-Linien nimmt so stark ab, daß diese in der Mischung mit 25% SO_3 nur noch eben zu erkennen sind.

c) In gasförmigem SO_3 wurde nur eine Raman-Linie der Frequenzhöhe 1069 cm^{-1} gefunden.

Daraus folgt: Die Frequenzen 531·5, 1068 und 1389 gehören zum Einzelmolekül $(SO_3)_1$ in der Flüssigkeit. Die (Mehrzahl der) anderen Frequenzen gehören zu einem Molekül der Formel $(SO_3)_m$, worin m eine ganze Zahl > 1 ist (Verdünnungseffekt in Experiment b). In der Flüssigkeit besteht ein inneres Gleichgewicht, im Sinne der Theorie der Allotropie von Smits, zwischen $(SO_3)_1$ und $(SO_3)_m$. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich bei Erhöhung der Temperatur nach der Seite der Einzelmoleküle. Das Molekül SO_3 hat eine ebene Struktur, wie die Ionen NO_3^- und CO_3^{2-}. Das Polymere $(SO_3)_m$ hat sehr wahrscheinlich die Formel S_3O_9 und besitzt die Struktur

Von A. Smits wurde gefunden, daß es möglich ist aus stark getrocknetem flüssigen Schwefeltrioxyd, das bei 19° einen um etwa 10 mm Hg höheren Dampfdruck als die gewöhnliche Flüssigkeit besaß, durch fortgesetzte Destillation einen Rest zu bekommen, dessen Dampfdruck bei der genannten Temperatur um etwa 22 mm Hg niedriger war als die der gewöhnlichen unären Flüssigkeit. Die

intensiv getrocknete Flüssigkeit verhält sich also wie ein Gemisch und zeigt die Erscheinung der Komplexität[1]). Das Ziel der vorliegenden Arbeit war unter anderem, zu versuchen, mit Hilfe des Studiums des RAMAN-Effektes der Flüssigkeit etwas Näheres über die Komplexität und die Natur der postulierten Pseudokomponenten zu erfahren.

Das RAMAN-Spektrum vom flüssigen Schwefeltrioxyd wurde früher von BHAGAVANTAM[2]) und VENKATESWARAN[3]) studiert. BHAGAVANTAM benützte einen Glasspektrograph von HILGER mit zwei Prismen und bestimmte das RAMAN-Spektrum der Flüssigkeit bei den Temperaturen 30° und ungefähr 95°. Die von ihm bestimmte RAMAN-Frequenzen (Tabelle 1) wurden verschoben gefunden durch die Quecksilberlinien 4046·56 und 4358·34. Die Untersuchung des Temperatureinflusses gab als Resultat, daß die Höhe der Frequenzen praktisch ungeändert bleibt, daß aber die relativen Intensitäten der verschiedenen Linien sich stark ändern, wie aus Tabelle 1 abzulesen ist. Die RAMAN-Frequenzen zerfallen dabei in zwei Gruppen: die eine Gruppe umfaßt die Frequenzen 534, 1068 und 1405, die bei Temperatursteigerung in Intensität zunehmen, die andere Gruppe von sechs Linien zeigt eine deutliche Abnahme der Intensitäten bei Erhöhung der Temperatur.

Tabelle 1.

Frequenz $\Delta\tilde{\nu}$	Intensität 30°	Intensität 95°
290	4	0
370	6	1
534	2	4
668	1	—
698	1	—
1068	6	10
1272	7	1
1405	1 b	4 b
1491	0 d	—

Die in Tabelle 1 angegebenen Frequenzen beziehen sich auf 4358·34 als Erregerlinie. Die von BHAGAVANTAM in seiner Tabelle gegebenen Frequenzen, die auf 4046·56 bzw. 4358·34 als Primärlinien bezogen sind, stimmen insbesondere was die Frequenzen 1402 und 1486 betrifft, nicht gut überein[4]). Es sind nämlich die Frequenzwerte

[1]) SMITS, A., Z. physik. Chem. **152** (1930) 440. [2]) BHAGAVANTAM, S., Indian J. Physics **5** (1930) 48. [3]) VENKATESWARAN, S., Philos. Mag. (7) **15** (1933) 263. [4]) loc. cit., S. 51, Tabelle 1.

1402 und 1486, verschoben durch 4046·56, 1405 und 1491 durch 4358·34. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich zu suchen in der nahen Nachbarschaft der RAMAN-Linien dieser Frequenzen, angeregt durch 4046·56, mit den anti-STOKES-RAMAN-Linien der Frequenzen 290 und 370, angeregt durch 4358·34, die besonders bei 30° ziemlich stark zu erwarten sind[1]). Daß hierdurch eine Ungenauigkeit in der gefundenen Frequenzhöhe verursacht wird, spricht für sich selbst.

Das eigentümliche Verhalten des flüssigen Schwefeltrioxyds, das bei den meisten anderen Flüssigkeiten nicht, oder in viel geringerem Maße gefunden wird, hat BHAGAVANTAM dazu veranlaßt, anzunehmen, daß im flüssigen Schwefeltrioxyd ein Gleichgewicht zwischen zwei Molekülarten besteht. Der Temperatureinfluß auf das RAMAN-Spektrum wird nämlich bei Abkühlung wieder rückgängig, so daß wir mit reversiblen Erscheinungen zu tun haben. Er nimmt an, daß in der Flüssigkeit ein Gleichgewicht besteht zwischen Einzelmolekülen SO_3 und Doppelmolekülen $(SO_3)_2$, das sich bei höherer Temperatur nach der Seite der Einzelmoleküle verschiebt[2]). Die gefundene Anzahl der Frequenzen ist überdies viel zu groß, um mit der ausschließlichen Anwesenheit von Einzelmolekülen in der Flüssigkeit ihre Erklärung zu finden. BHAGAVANTAM untersuchte auch den Grad der Depolarisation der RAMAN-Linien des Trioxyds, aber seinen Messungen ist nur ein sehr geringes Gewicht beizulegen[3]).

Später untersuchte auch VENKATESWARAN den Grad der Depolarisation der RAMAN-Linien des Schwefeltrioxyds bei 30°, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Außer den von BHAGAVANTAM angegebenen Frequenzen fand er bei 30° die Frequenzen 650, 1240 (d) und 1516 (d). Da er den Einfluß der Temperatur nicht untersuchte — überflüssig im Rahmen seiner Arbeit — konnte er nicht angeben, zu welcher Molekülart diese Linien gerechnet werden müssen.

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Experimente von BHAGAVANTAM und VENKATESWARAN in verschiedener Richtung erweitert, in der Hoffnung, zu einem tieferen Einblick zu gelangen in diese Komplexität des Schwefeltrioxyds.

Erstens wurde der Einfluß der Temperatur auf das Spektrum ausführlicher studiert. Dazu wurden Aufnahmen des RAMAN-

[1]) In der Tat wurden diese anti-STOKES-RAMAN-Linien sehr deutlich von uns gefunden. [2]) Anscheinend, weil bei Steigerung der Temperatur nur drei der Frequenzen stärker hervortreten. [3]) Siehe z. B.: PLACZEK, G., Leipziger Vorträge 1931, S. 105.

Spektrums der Flüssigkeit bei den vier Temperaturen 16°, 30°, 52° und 70° gemacht. Gearbeitet wurde mit großer Dispersion (Quarzspektrographen von Hilger, Typus E 1) in dem Spektralgebiet 3300 bis 6000 Å[1]), um breite, diffuse oder benachbarte Linien in einzelne Linien aufzuspalten. Weiter wurde der Einfluß studiert, den eine Zufügung von flüssigem Schwefeldioxyd an Trioxyd auf das Raman-Spektrum des Trioxyds ausübt. Untersucht wurden Mischungen dieser beiden Substanzen mit einem Gehalt von 75, 50 und 25 Molekülproz. SO_3[2]). Auch das Raman-Spektrum des gasförmigen Schwefeltrioxyds wurde untersucht, mit dem Ziel, die Frequenzen des Einzelmoleküls SO_3 nach Möglichkeit auf unabhängige Weise zu bestimmen.

Aus Dampfdichtemessungen von A. Smits und N. F. Moerman folgt nämlich, daß Schwefeltrioxyd im Dampfzustand praktisch nur aus Einzelmolekülen besteht.

Weiter sind Messungen des Depolarisationsgrades der Raman-Linien vom Schwefeltrioxyd im Gange, doch sind diese noch nicht abgeschlossen. Über das Raman-Spektrum der festen eisartigen[2]) und der niedrig schmelzenden asbestartigen Modifikationen wird bald ausführlicher berichtet werden.

I. Einfluß der Temperatur auf das Raman-Spektrum des Schwefeltrioxyds.

Das Schwefeltrioxyd (Kahlbaum, mit größter Sorgfalt befreit von Schwefeldioxyd) ist in einen mit einem Glasdiaphragma versehenen Kolben aus Jena-Glas enthalten. Von hier aus wird es nach Durchschlagen des Diaphragmas hinüber

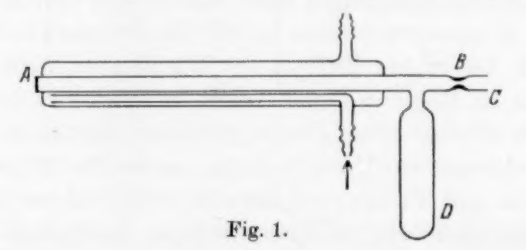


Fig. 1.

destilliert in das vorher angeschmolzene und dann evakuierte Raman-Gefäß. Dieses besteht aus dem eigentlichen Raman-Rohr AB[3]) und einem Vorratsgefäß D, worin das Trioxyd bei der Destillation kondensiert wird. Der Vorratskolben wird bei der

[1]) Gasförmiges SO_3 absorbiert kontinuierlich zwischen 3300 und 2600 Å und weiter von 2300 Å ab. Vgl. Dutt, A. K., Proc. Roy. Soc. London (A) **137** (1932) 366; Sponer, H., Molekülspektren, Bd. I, S. 104. [2]) Kurze Mitteilung: Nature 137 (1936) 1033. [3]) Länge 50 cm, Innenweite 22 mm.

Destillation auf etwa 50° erhitzt, das Gefäß *D* steht in Wasser von 20°. Will man die Sicherheit haben, daß das flüssige Trioxyd, auch während längerer Perioden, als unterkühlte Flüssigkeit bestehen bleibt, so ist jede Berührung mit Feuchtigkeit zu vermeiden. Der RAMAN-Apparat wurde dazu während des Evakuierens ausgeglüht. Nach beendeter Destillation wird die Kapillare bei *B* abgeschmolzen. Das RAMAN-Rohr trägt bei *A* eine angeschmolzene planparallele Platte aus Glas von 1 mm Dicke. Es ist mit einem angeschmolzenen Kühlrohr umgeben, wodurch Wasser von der gewünschten Temperatur geführt wird. Es ist hier nicht nötig mit Filterlösungen — mit dem Zweck eine bestimmte Spektrallinie aus dem Primärspektrum zu entfernen — zu arbeiten, da die von 4046·56 erregten RAMAN-Linien alle vor das blaue Triplett bei 4358·34 zu liegen kommen. Nur ein Zusammenfallen von einigen dieser Linien mit anti-STOKESschen Linien durch 4358·34 angeregt, ist — wie eingangs schon bemerkt — zu befürchten. In dem Spektralgebiet 4358 bis 4916 entstehen nur RAMAN-Linien, die angeregt sind durch 4358·34 und den beiden viel schwächeren anderen Komponenten des Tripletts. Die Aufnahmen wurden mit einem E 1-Quarzspektrographen von HILGER auf Perutz-Persenso-Platten genommen. Die Lichtquelle war eine spiralförmig gewundene Neon-Quecksilberlampe, die an einem Transformator von 6000 Volt[1]) angeschlossen wurde. Die Stromstärke beträgt 60 bis 100 mA. Der kontinuierliche Untergrund dieser Lichtquelle ist relativ sehr schwach, so daß gute untergrundfreie Spektra erhalten wurden, bei guter Abschirmung des direkten und reflektierten Primärlichtes. Allseitige Beleuchtung der zu untersuchenden Substanz ist bei der gewählten Form der Lampe gut ausführbar. Änderungen der Temperatur des Prismas des Spektrographen, sind unbedingt zu vermeiden, wenn man scharfe Linien bekommen will. Bei den relativ großen Beleuchtungszeiten, die zur Erzielung der Meßbarkeit, auch der sehr schwachen RAMAN-Linien nötig sind, war dies nur zu erreichen durch Einbauen des Spektrographen in einem hölzernen Luftthermostaten, der auf 0·1° konstant gehalten wurde. Auch kann es von Bedeutung sein, den Druck in dem Instrument konstant zu halten[2]), doch wurden diese Druckänderungen in der vorliegenden Abhandlung außer Betracht gelassen.

Die Aufnahmen wurden ausgemessen mit einem Komparator der Société Genevoise d'Instruments de Physique. Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Schwefeltrioxydes wurde aufgenommen bei 16°, 30°, 52° und 70°. Die Resultate sind in Tabelle 2 (S. 198) enthalten. Die Intensitäten sind visuell abgeschätzt angegeben. Die RAMAN-Linien wurden verschoben gefunden gegenüber den starken Linien 3650·15, 4046·56 und 4358·34, die etwas intensiveren RAMAN-Frequenzen auch durch schwächere Quecksilberlinien.

Im Anschluß an Tabelle 2 sind noch folgende Bemerkungen zu machen. Die RAMAN-Linie 123 ist fraglich, sie wurde nur einmal STOKES- und anti-STOKES-verschoben gefunden durch 4358 bei 16°. Sie ist ebenso wie die Linie 166 etwas verbreitert und ein wenig diffus. 288·5 ist scharf, 319 ist auch scharf, doch schmaler wie 288·5.

---

[1]) Bei der von uns verwendeten Länge des Rohres. [2]) Vgl. z. B. MACWOOD, G. E. und UREY, H. C., J. chem. Physics **4** (1936) 402 bis 406. MERTON, Proc. Roy. Soc. London (A) **113** (1926) 704.

Tabelle 2.

$\Delta\tilde{\nu}$	16°	30°	52°	70°
123 ± 2 ?	1	—	—	—
166 ± 1	1^-	½	—	—
255 ± 1	0	0	—	—
288·5 ± 0·5	6	6	6	6
319 ± 1	1	1^-	1^-	1^-
368·5 ± 0·5	7 br., etwas diffus	7	7	7
408 ± 2	1^-	½	½	½
483 ± 2	1^-	½	½	½
531·5 ± 1	3^- br.$^-$, d.	4	5^-	7^-
597 ± 2	½	½	0^+	0^+
651 ± 2	2 br., d.$^-$	2	2	2
664 ± 1	3^-	3	3	3^+
696·5 ± 0·5	3^+	3	3^-	3^-
(775 ± 2)	0	0	0	0
840 ± 2	1	½ br., d.	½ br., d.	½ br., d.
866	0 br., d.			
1068·0 ± 0·3	5	6^+	9	13
1229 ± 1	1^- br.$^-$, unscharf	1^-	1^-	1^-
1270·0 ± 0·5	6	6^-	6	6
1389 ± 2	1^- br., diffus!	1^+ br., d.	2^+ br., d.	4^- br., d.
1487 ± 1	2^+	2^+	2	2
1515 ± 1	1^-	1^-	1^-	1^-

Die starke Linie 368·5 ist deutlich verbreitert und unscharf. Dasselbe gilt für die Linien 408; 483; 531·5 (diffus und verbreitert nach der Seite der größeren Wellenlängen); 597; 651; 1229 und 1487.

Die Linien 664; 696·5; 1068; 1270 und 1515 sind scharfe RAMAN-Linien. Die Schärfe ist jedoch weniger gut als bei den Primärlinien 4339·21 und 4916·04 des Quecksilberspektrums. Die RAMAN-Linien 651 und 664, wovon die erste breit und diffus ist, sind in keiner der Aufnahmen als ganz geschieden zu betrachten, wie es auch aus den hierunter folgenden Photometerkurven hervorgeht. Doch steht es außer Zweifel, daß hier zwei verschiedene RAMAN-Frequenzen von der angegebenen Größe vorliegen.

Die in Klammern angegebene RAMAN-Frequenz 775 ± 2 ist sicher reell, wie auch aus Photometerkurven von Expositionen mit sehr langen Belichtungszeiten hervorgeht. Jedoch zeigt sich auf diesen deutlich, daß diese Linie mit zunehmender Temperatur in zwei Linien aufspaltet, die höchstens 10 cm^{-1} auseinander liegen.

Dasselbe gilt in stärkerem Maße für die zusammengenommenen Frequenzen 840 und 860, die nur mit einer Ausnahme unter dem Komparator als eine breite, diffuse Linie mit dem Schwerpunkt bei ungefähr 849 cm^{-1} gemessen wurden.

Die Aufspaltung bei höheren Temperaturen beträgt ungefähr 20 cm^{-1}. Wahrscheinlich ist das sichtbare Hervortreten dieser Aufspaltung bei höheren Temperaturen begründet in einem Schärferwerden der beiden beinahe zusammenfallenden Frequenzen. Dieselbe Erscheinung tritt auch hervor bei der RAMAN-Linie, die zu einer Frequenzverschiebung von 1389 cm^{-1} gehört. Abgesehen von der hierunter näher besprochenen Änderung der Intensität zeigt diese Linie, die bei allen Temperaturen als ein sehr breites, diffuses Band erscheint (Breite mindestens 45 cm^{-1}), eine Aufspaltung in zwei breite Linien von ungefähr derselben Intensität, deren Schwerpunkte Frequenzverschiebungen von 1378 und 1402 cm^{-1} entsprechen. Die Aufspaltung beträgt also sicher 24 cm^{-1}.

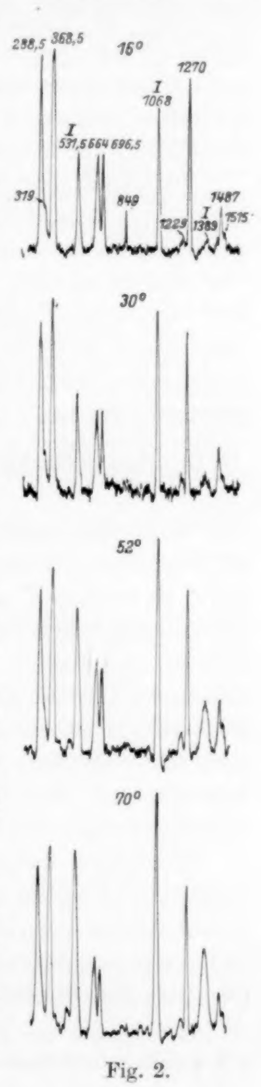


Fig. 2.

Eine wichtige und merkwürdige Tatsache erhellt aus der Tabelle 2 und Fig. 2. Es zeigt sich nämlich, daß während eine Gruppe von Linien, die sicher die Linien 288˙5; 368˙5; 651; 664; 696˙5; 1229; 1270; 1487 und 1515 umfaßt, in erster Linie bei Änderung der Temperatur ein konstantes relatives Intensitätsverhältnis beibehält, während die Linien 531˙5; 1068˙0 und die breite Bande 1389 mit steigender Temperatur an Intensität zunehmen[1]). Um diesen Befund deutlicher hervortreten zu lassen, ist in Tabelle 2 die Intensität der Linie 288˙5 bei allen Temperaturen als Bezugsgröße gleichgesetzt worden. Die relative Intensitätsänderung der RAMAN-Linien — angeregt durch 4358˙34 — mit der Temperatur, läßt sich auch leicht ablesen aus Photometerkurven der RAMAN-Spektren des flüssigen Schwefeltrioxyds bei den genannten vier Temperaturen (vgl. Fig. 2)[2]).

[1]) Es macht den Eindruck, daß die Frequenzen 166; 319; 408; 483; 597; (775) und (849) im Vergleich mit den Frequenzen 288˙5 usw. bei Temperatursteigerung etwas an Intensität zurückgehen. [2]) Die zugehörigen Aufnahmen waren von verschiedener Expositionszeit, so daß schon darum nur das relative

Als eine weitere Merkwürdigkeit von untergeordneter Bedeutung läßt sich aus diesen Kurven ablesen, daß die beiden Linien 664 und 696·5 mit der Temperatur an Intensität wechseln. Bei 160° ist 696·5 etwas stärker, bei 30° sind die Intensitäten einander gleich, bei 52° und 70° ist die erstgenannte Linie deutlich die intensivere. Dasselbe Verhalten folgt auch aus anderen Aufnahmen von längerer Expositionsdauer, die hier nicht wiedergegeben worden sind.

Der experimentelle Befund von Bhagavantam[1]), daß die Raman-Linien von Schwefeltrioxyd bezüglich ihrer Intensitätsänderung mit der Temperatur in zwei Gruppen zerfallen, ist hiermit in größerem Umfange bestätigt. Auch liegt es auf der Hand, die Erklärung in der Anwesenheit von mindestens zwei Molekülarten zu suchen, die miteinander in einem inneren Gleichgewicht stehen, das sich mit der Temperatur verschiebt, doch soll erst weiter unten hierauf näher eingegangen werden.

II. Die Raman-Spektra von flüssigen Gemischen von Schwefeltrioxyd mit Schwefeldioxyd.

Wenn die gegebene Erklärung für den Einfluß der Temperatur auf das Raman-Spektrum des flüssigen Schwefeltrioxyds richtig ist, so ist zu erwarten, daß das Gleichgewicht zwischen den beiden angenommenen Molekülarten sich bei Verdünnung des Trioxyds mit Dioxyd verschieben wird (Einfluß des Mediums auf die Lage des inneren Gleichgewichts). Insbesondere wird dieser Einfluß sich geltend machen, wenn die Molekülarten zueinander im Verhältnis vom Einzelmolekül (SO_3), zu polymerem $(SO_3)_m$ stehen (Einfluß der Verdünnung). Mit wachsender Verdünnung wird das Gleichgewicht sich dabei nach der Seite der Einzelmoleküle verschieben.

Zu diesem Zweck wurde das Raman-Spektrum untersucht von flüssigen Gemischen der Substanzen Schwefeltrioxyd und Dioxyd mit einem Gehalt von 75, 50 und 25 Molekülproz. des Trioxyds.

Nach C. Schultz-Sellack ist flüssiges Schwefeldioxyd mit flüssigem Schwefeltrioxyd mischbar[2]).

Der Apparat mit Raman-Rohr war wieder von der in Fig. 1 angegebenen Form, doch enthielt dieses vor der Kapillare *B* noch ein Seitenrohr mit Diaphragma

---

Intensitätsverhältnis der Raman-Frequenzen bei derselben Temperatur betrachtet werden soll.

[1]) Bhagavantam, S., Indian J. Physics **5** (1930) 48. [2]) Schultz-Sellack, C., Ber. dtsch. chem. Ges. **4** (1871) 109. Mellor, J. W., A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Bd. X. S. 218.

und Kapillare[1]) versehen. Die Füllung des Apparates geschah in folgender Weise: Erst wurde durch *B* (Fig. 1) die benötigte Quantität des Trioxydes eingeführt. Dann wurde *B* abgeschmolzen. Nun wurde an dem Rohr mit Diaphragma und Kapillare ein Vorratsgefäß mit der berechneten Menge Schwefeldioxyd angeschmolzen, das Diaphragma durchgestoßen und das Dioxyd hinüberdestilliert in das Gefäß *D* von Fig. 1, das mit Kohlensäure und Alkohol gekühlt wurde. Die Kapillare wurde nach beendeter Destillation abgeschmolzen und der Apparat sich selbst überlassen. Am folgenden Tag war beinahe alles wieder flüssig geworden, nur einige zähe feste Massen von Schwefeltrioxyd blieben noch längere Zeit erhalten. Selbst bei höheren Temperaturen waren diese nur langsam zum Verschwinden zu bringen. In Zusammenhang mit dem höheren Druck des Schwefeldioxydes[2]) in Vergleich mit dem Trioxyd, waren die Rohre hier aus starkwandigem Glas verfertigt und die Dicke der angeschmolzenen planparallelen Platte wurde zu 2 mm gewählt. Während einer Aufnahme wurde *D* vertikal gestellt. Um den Druck in dem Apparat relativ niedrig zu halten, war *D* von einer Kühlspirale mit fließendem Wasser umgeben, so daß der Druck nach dem Prinzip von Watt, diejenige der Mischung bei Zimmertemperatur nicht merkbar überschreitet. Infolge des Temperaturunterschiedes zwischen der Flüssigkeit in dem Raman-Rohr (50°) und in *D* (20°) findet eine ständige Blasenbildung in der Flüssigkeit statt, was zu Reflexion des Primärlichtes Anlaß gibt. Eine stärkere Abschirmung des in dem Spektrographen gelangenden zerstreuten Lichtes wird hierdurch notwendig.

Die Raman-Spektren wurden ebenso wie beim reinen Schwefeltrioxyd mit dem E 1-Quarzspektrographen von Hilger aufgenommen. Als Platten wurden Perutz-Persenso-Platten benutzt.

Die Ergebnisse für die drei Gemische sind in Tabelle 3 (S. 202) angegeben[3]).

Die in Klammern angegebenen Frequenzen {753/788} und {827/856} stimmen in ihrem Mittelwert mit den beim reinen Schwefeltrioxyd gefundenen Raman-Frequenzen (775) und (841) ungefähr überein.

Es sei noch beiläufig bemerkt, daß Mischung von Tri- mit Dioxyd nur geringfügige Änderungen der Frequenzzahlen mit sich bringt (vgl. Tabelle 3).

Die Frequenz der stärksten, ziemlich scharfen Linie des Schwefeldioxyds (1145) scheint sich mit abnehmender Konzentration an SO_2 etwas zu verschieben in der Richtung zu h ö h e r e n Frequenzen. Die Frequenzzahl nähert sich dabei im Gemische I derjenigen des gasförmigen Zustandes, die nach eigenen Messungen 1150·5 beträgt. In dem Gemisch mit 75% SO_2 ist für diese Frequenz fast der Wert für die reine Substanz erreicht. Im Anschluß an Tabelle 3 ist weiter noch zu bemerken, daß in den drei untersuchten Gemischen das

[1]) Der Kühlmantel war hier fortgelassen worden. [2]) Bei Zimmertemperatur rund 3 Atm., bei 50° 8 Atm. [3]) Kurze Mitteilung: Nature **137** (1936) 1033.

Tabelle 3.

I. 75% SO_3 und 25% SO_2		II. 50% SO_3 und 50% SO_2		III. 25% SO_3 und 75% SO_2	
$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität	$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität	$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität
290 ± 1	3 br.$^-$, d.$^-$	289 ± 1	1$^-$ br.$^-$, d.$^-$	± 289	0$^+$ br.$^-$, d.
321 ± 2	0$^+$	± 323	0	—	
370 ± 1	3—4 br., d.$^-$	369·5 ± 0·5	1—2 br., d.$^-$	368·5 ± 0·5	½
409 ± 2	0	—	—	—	
450 ± 2	0	—	—	—	
483 ± 2	½	(482 ± 1	1$^-$ br., diff.)	(480 ± 2	1$^+$ br., diff.)
532·5 ± 1	3—4 br., d.[1])	530·5 ± 0·5	4—5 br., etwas diff.	530 ± 0·5	7 br., etwas diff.
651 ± 1	0—1 br., d.	—	—	—	
667 ± 1	1$^+$	± 669	0—1	—	
699 ± 0·5	2	698·5 ± 0·5	1$^-$	(± 698)	0
753 / 788	} 0	—	—	—	
827 / 856	} 0$^+$	—	—	—	
1070 ± 0·5	4—5	1068·5 ± 0·3	7—8	1068·5 ± 0·5	9
1271·5 ± 0·5	2$^+$	1271·5 ± 0·5	1—2	1273 ± 2	0$^+$
1379	1 br., diff.	} 1392 ± 2	1—2 sehr br., diff.	} 1392 ± 2	2—3 sehr breit, diffus!
1404	1 br.$^-$, diff.				
1489	1 br.$^-$	± 1489	0$^+$	—	
1516	0$^+$	± 1516	0$^+$	—	
SO_2		SO_2		SO_2	
1147·5 ± 0·5	3—4	1146·0 ± 0·5	7	1145 ± 0·4	10
1337 ± 1	1$^+$ br., diff.	1335·0 ± 1	2—3 br., diff.	1335 ± 1	4—5 br., diff.

Raman-Spektrum neben den Linien des Schwefeldioxyds nur die Linien enthält, die nach Tabelle 2 zum reinen Schwefeltrioxyd gehören. Hieraus folgt, daß von der Bildung einer Verbindung aus Trioxyd und Dioxyd (z. B. S_2O_5) in merklicher Menge nicht die Rede sein kann. Dieser Befund war schon mit Wahrscheinlichkeit den theoretischen Überlegungen von G. Hägg, ,,über die Konstitution der aus Schwefel und Sauerstoff gebauten Verbindungen usw.“ zu entnehmen[2]). Nur bei der Bildung einer Gruppe S_2O_5 mit zwei negativen Überschußladungen entsteht eine Molekülgruppe mit Atomen, die eine Achterkonfiguration der Elektronen besitzen nach der Auffassung der Oktett-Theorie von Lewis (unpolare Bindung). Die Struktur dieser stabilen Gruppe $[S_2O_5]^{--}$ wird durch das folgende Bild veranschaulicht:

$$\left[\begin{array}{ccc} & :\ddot{\underset{..}{O}}:: & \ddot{\underset{..}{O}}: \\ :\ddot{\underset{..}{O}}: & \underset{..}{S} & :\underset{..}{S}: \\ & :\ddot{\underset{..}{O}}:: & \ddot{\underset{..}{O}}: \end{array}\right]^{--}$$

[1]) Raman-Linie des Trioxyds und des Dioxyds. [2]) Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 199.

Von den drei Linien des Schwefeldioxyds (524·5, 1145 und 1336 nach eigenen Messungen) sind in der Tabelle 3 nur die zwei letzteren Linien gesondert erwähnt, weil die ziemlich schwache und diffuse Linie des Dioxyds bei 524·5 cm beinahe zusammenfällt mit der ebenfalls diffusen und ziemlich breiten Linie 531·5 des Schwefeltrioxyds (vgl. Tabelle 2), so daß eine verbreiterte Linie bei ungefähr 530 cm^{-1} in den Gemischen entsteht. Weil keine Verbindung in bemerkbarer Menge auftritt, ist es in erster, grober Annäherung erlaubt, die Intensitäten der Schwefeldioxydlinien der Totalkonzentration an SO_2 in den Gemischen proportional zu setzen. Um eine leichtere Vergleichung der Intensitäten der Schwefeltrioxydlinien in den drei Gemischen zu ermöglichen, sind die Intensitäten der stärksten Linie 1145 des Dioxyds in den Gemischen I, II und III in dem Verhältnis 1:2:3 angesetzt. Die Intensitäten der übrigen Linien des Spektrums wurden dann auf die der Linie 1145 bezogen.

Wäre nun mit dem Trioxyd nichts Besonderes der Fall, so würde man für die Raman-Linien des Trioxyds das Intensitätsverhältnis 3:2:1 finden müssen beim Übergang von Mischung I nach II und III.

Fig. 3.

Ein Blick auf Tabelle 3 zeigt unmittelbar, daß die Linien des Trioxyds, dabei ausgenommen 480, 532, 1070 und 1392 oder {1379/1404}, viel stärker in ihrer Intensität zurückgehen als mit der Konzentrationsabnahme übereinstimmt, wie auch aus der Reproduktion (Fig. 3) der Photometerkurven der Raman-Spektra[1]) der drei Gemische hervorgeht. Die starken Linien 290, 370 und 1271 z. B. sind in der Photometerkurve III nur noch eben zu unterscheiden. Die Linien 480, 532, 1070 und 1392 dagegen zeigen ihrerseits eine deutliche Zunahme an Intensität bei Übergang von I nach III (vgl. Tabelle 3 und Fig. 3). Für die Raman-Frequenz 480 findet diese Zunahme ihre normale Erklärung in einem ungefähren Zu-

[1]) Bezogen auf 4358·34 als Erregerlinie.

sammenfallen dieser Linie mit der Raman-verschobenen von 530, durch die Linie des Tripletts 4347·50, die bei Verdünnung an Intensität zunimmt, weil die Frequenz 530 dann selbst an Intensität zunimmt. Die Frequenz 480 wurde verschoben durch 4046·56 dann auch nur in dem Gemisch I gefunden. Die Frequenz 530 ist, wie oben schon bemerkt, in den Gemischen abgeleitet sowohl von den Trioxyd- wie von Dioxydmolekülen. Da diese Frequenz beim Schwefeldioxyd weniger intensiv ist als bei dem Trioxyd, so würde man, wenn nichts Besonderes stattfindet, eine Abnahme ihrer Intensität mit zunehmender Konzentration an SO_2 erwarten. Gerade das entgegengesetzte geschieht, wie aus Tabelle 3 folgt. Eine relative Zunahme statt einer Abnahme hat man auch bei den Raman-Frequenzen 1070 und 1392. Diese letztere Linie zeigt eine, unter dem Komparator gerade meßbare Aufspaltung in der Mischung I in zwei breite Linien 1379 und 1404. Auch aus den Photometerkurven I und II ist diese Aufspaltung abzulesen. Wir sehen also, daß dieselben Frequenzen 530, 1070 und 1392, die bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf das Raman-Spektrum des reinen flüssigen Schwefeltrioxyds eine Sonderstellung einnehmen, auch hier ein Verhalten zeigen, das abweicht von demjenigen der übrigen Frequenzen des Trioxyds. Wir dürfen folgern, daß dies seine Ursache hat in der Anwesenheit von mindestens zwei wohldefinierten Molekülarten im flüssigen Schwefeltrioxyd, die miteinander in innerem Gleichgewicht stehen im Sinne der Theorie der Allotropie von Smits. Der große Einfluß einer Verdünnung des Trioxyds mit Dioxyd, auf die Lage dieses Gleichgewichtes spricht dafür, daß die Molekülarten zueinander in der Beziehung von Polymerie stehen. Die bei Verdünnung übrigbleibenden Frequenzen 530, 1070 und 1392 sind dabei der Molekülart zuzuschreiben, die das niedrigste Molekulargewicht besitzt, nach aller Wahrscheinlichkeit den Einzelmolekülen $(SO_3)_1$.

Daneben enthält die Flüssigkeit dann noch Moleküle mit der Formel $(SO_3)_m$, wo m eine ganze Zahl größer als eins ist.

III. Das Raman-Spektrum von gasförmigem SO_3.

Da die Dampfdichtebestimmung des gasförmigen Schwefeltrioxyds lehrt, daß der Dampf nur aus Einzelmolekülen besteht, so würde die Untersuchung des Raman-Spektrums von Schwefeltrioxyddampf über die zum Molekül SO_3 gehörenden Frequenzen, insoweit sie nicht im Raman-Effekt verboten sind, Aufschluß geben können.

Der Apparat stimmte im Prinzip mit demjenigen von Fig. 1 überein und wurde mit ungefähr 20 cm³ Schwefeltrioxyd beschickt. Das Vorratsgefäß wurde in Infusorienerde elektrisch auf 100° erhitzt. Das RAMAN-Rohr wurde in dem Reflektor so eingepackt, daß die von der Lampe entwickelte Wärme genügte, um diesen Teil des Apparates auf etwas höherer Temperatur als 100° zu halten, so daß Kondensation des Dampfes in dem RAMAN-Rohr nicht stattfinden kann. Der Druck in dem Apparat beträgt ungefähr 11 Atm.[1]). Die planparallele Platte des RAMAN-Rohres hatte deshalb eine Dicke von 3 mm.

Das Resultat war, daß in verschiedenen Aufnahmen von erheblicher Expositionsdauer nur eine nicht sehr scharfe RAMAN-Linie, verschoben durch 3650·15; 4046·56 und 4358·34, gefunden wurde; die Platten zeigten einen ziemlich starken kontinuierlichen Untergrund. Die Frequenz der Linie beträgt 1069 cm. Dieses unvollständige Resultat ist jedenfalls in Übereinstimmung mit dem Befund, der bei dem Studium des Einflusses der Temperatur und der Verdünnung mit SO_2 auf das Spektrum des Schwefeltrioxyds erhalten wurde, wo als stärkste Linie der Einzelmoleküle 1068·5 gefunden wurde. Es liegt also auf der Hand, die drei RAMAN-Frequenzen 531, 1068 und 1390 dem Einzelmolekül zuzuschreiben.

Das vieratomige Molekül SO_3 hat sechs Schwingungen, die in Folge der Symmetrie des Moleküls nur zu vier verschiedenen Frequenzwerten Anlaß geben, da neben zwei einfachen, zwei doppelt entartete Schwingungen anwesend sind.

Das Schwingungsspektrum des Moleküls XY_3 ist von PLACZEK[2]) diskutiert. Hat das Molekül die pyramidale Symmetrie C_{3v}, so sind die einfache und die entarteten Schwingungen im RAMAN-Effekt und im Ultrarot erlaubt[3]). Beim ebenen Molekülmodell (Symmetrie D_{3h}) — das, wie unten zu zeigen bei SO_3 wohl vorliegt — hat man eine totalsymmetrische Schwingung, wobei das Schwefelatom in Ruhe bleibt und das gleichseitige Dreieck der drei Sauerstoffatomen symmetrisch expandiert.

Diese Schwingung sollte im RAMAN-Effekt besonders intensiv sein, dagegen ist sie im Ultrarot verboten, weil mit der Bewegung der Atome keine Änderung des Dipolmoments verbunden ist. Man hat weiter eine zur Molekülebene antisymmetrische Schwingung (das S-Atom schwingt in der Z-Achse senkrecht zur Molekülebene, die drei

[1]) Vgl. SCHOENMAKER, P., Diss. Amsterdam 1926. S. 23. [2]) PLACZEK, G., Handbuch der Radiologie, Bd. VI 2, 1934. S. 308. [3]) Für die ungefähren Schwingungsformen des pyramidalen Moleküls, vgl. STUART, H. A., Molekülstruktur, n „Struktur der Materie“, Bd. XIV, 1934. S. 257.

O-Atome in hierzu entgegengesetzter Richtung zu dieser Ebene, symmetrisch zur *Z*-Achse).

Diese Schwingung ist im Ultrarot anwesend, sie ist im Raman-effekt verboten. Die zwei übrigbleibenden entarteten Schwingungen sind zur Molekülebene symmetrische Schwingungen, die beide im Raman-Effekt und im Ultrarot erlaubt sind. Die Schwingungsformen dieser beiden Schwingungen sind nicht eindeutig festlegbar[1]). Beim ebenen Molekül XY_3 sind also im Raman-Effekt drei Frequenzen zu erwarten, eine totalsymmetrische Schwingung (der Depolarisationsgrad ϱ_n ist niedrig) und zwei entartete Schwingungen (ϱ_n ist 6/7).

Daß im Raman-Effekt auf die oben beschriebene Weise drei Frequenzen für das Einzelmolekül SO_3 gefunden wurden, spricht für das ebene Modell, obwohl diesem Argument nicht viel Gewicht beizulegen ist, wenn man nicht gleichzeitig über Messungen des Depolarisationsgrades der Linien verfügt[2]). Eine weitere Stütze für die Auffassung, das SO_3-Molekül sei eben, findet man in Messungen des Dipolmomentes des SO_3, die im hiesigen Laboratorium von A. Smits, N. F. Moerman und Frl. J. C. Pathuis gemacht wurden[3]). Aus der Temperaturänderung der Dielektrizitätskonstante des Dampfes wurde auf ein Moment Null geschlossen, was am besten mit einem ebenen Modell in Einklang zu bringen ist. Auch die Übereinstimmung in Anzahl und Gruppierung der Valenzelektronen der ungeladenen Gruppe SO_3 mit den negativ geladenen Gruppen NO_3^- und CO_3^{2-}, worauf Zachariasen wohl zuerst gewiesen hat[4]), spricht für ein ebenes Molekül, da von den Gruppen NO_3^- und CO_3^{2-} aus röntgenographischen Gründen und aus dem Studium von Ultrarot und Raman-Spektrum bekannt ist, daß die vier Atome in einer Ebene liegen.

Wenn man versucht, den Schwingungen des ebenen Moleküls die drei im Raman-Effekt gefundenen Frequenzen des SO_3 zuzuordnen, so scheitert eine definitive Zuordnung an dem Mangel zuverlässiger Werte des Depolarisationsgrades[5]). Die Messungen von Bhagavantam[6]) enthalten sicherlich sehr große Fehler, doch auch die Resultate von Venkateswaran[7]), nach einer nicht einwandfreien Methode ge-

---

[1]) Schaefer, A. und Matossi, F., Das ultrarote Spektrum, in „Struktur der Materie", Bd. X, 1930. S. 359. [2]) Vgl. z. B.: Placzek, loc. cit., S. 311, Note 3. [3]) Smits, A., Moerman, N. F. und Pathuis, J. C., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 60. [4]) Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2123. [5]) Wir hoffen in kurzer Zeit die Ergebnisse unserer Messungen mitteilen zu können. [6]) Bhagavantam, Indian J. Physics **5** (1930) 63. [7]) Venkateswaran, Philos. Mag. (7) **15** (1933) 267.

wonnen, zeigen für verschiedene Substanzen große Unterschiede mit den genauen Messungen von CABANNES und ROUSSET[1]), die jedoch Schwefeltrioxyd nicht untersuchten. Nur von BÄR[2]) ist für die RAMAN-Linie 1403 der ziemlich zuverlässige Wert von 6/7 für ϱ gefunden.

Tabelle 4.

$\Delta\tilde{\nu}$	ϱ	
	BHAG.	VENK.
534	1!	0·7
1068	0·31	0·3
1403 (d.)	2!	0·8

Jedenfalls (vgl. Tabelle 4) darf wohl mit Sicherheit geschlossen werden, daß die Linie 1068 der totalsymmetrischen Schwingung gehört (ϱ = niedrig), in Übereinstimmung mit der relativ großen Intensität dieser Linie. Auch für die Linie 1403 scheint wohl festzustehen, daß ϱ_n 6/7, dem theoretischen Depolarisationsgrad für entartete Linien, ist. Für ein ebenes Molekül müßte auch die dritte gefundene RAMAN-Frequenz 534 diesen Depolarisationsgrad besitzen. Dies ist nicht unmöglich (VENKATESWARANS Messungen zeigen mehrfach einen zu kleinen Wert für ϱ in Vergleich mit denjenigen von CABANNES), doch als bewiesen darf man es natürlich nicht ansehen. Von großem Interesse wäre die Untersuchung des Ultrarotspektrums des dampfförmigen SO_3, da beim ebenen Molekül die Linie 1068 als Grundton verboten ist und man also ein weiteres Kriterium hätte für die Wahl zwischen dem ebenem und pyramidalem Modell[3]). Überdies wäre es dann möglich, die vierte, beim ebenen Modell im RAMAN-Effekt verbotene Frequenz zu bestimmen.

Die Übereinstimmung im RAMAN-Spektrum bei SO_3, NO_3^- und CO_3^{2-} einerseits und der Unterschied gegen demjenigen von SO_3^{2-}, ClO_3^-, BrO_3^- usw. andererseits (Tabelle 5), spricht sehr stark zugunsten der ebenen Struktur des SO_3 und für die Gültigkeit der Anschauungen von ZACHARIASEN. Die Frequenzen wurden bestimmt an flüssigem SO_3 und den festen Salzen $NaNO_3$, Na_2SO_3, $NaClO_3$, $NaBrO_3$ und

[1]) CABANNES, J. und ROUSSET, A., Ann. Chim. Physique (10) 19 (1933) 229.
[2]) BÄR, R., Helv. phys. Acta 4 (1931) 130. [3]) Dergleichen Messungen sind vom experimentellen Standpunkt aus schwierig durch die Reaktivität des Schwefeltrioxyds. Wir hoffen jedoch in der Lage zu sein, um über das Ultrarotspektrum dieser Substanz zu berichten.

$CaCO_3$[1]). Die in Klammern angegebenen Frequenzen wurden abgeleitet aus Ultrarotmessungen und aus dem im RAMAN-Spektrum anwesenden Oberton der als Grundton verbotenen Schwingung ν_3[2]). Die große Ähnlichkeit der Frequenzwerte der totalsymmetrischen Schwingung ν_1 bei SO_3, NO_3^- und CO_3^{2-} beweist die Übereinstimmung in der Struktur dieser Gruppen und erlaubt die Folgerung, daß die Valenzkräfte sehr ähnlich sind[3]). Das die Frequenz ν_4 in SO_3 jedoch beträchtlich kleiner ist als in den beiden anderen Gruppen, findet teilweise seine Erklärung in der viel größeren reduzierten Masse der Gruppe SO_3. Die im RAMAN-Effekt verbotene Schwingung ν_3 ist bei SO_3 im Frequenzgebiet 600 bis 800 zu erwarten.

Tabelle 5. 1, 2 und 3 sind eben, 4, 5 und 6 pyramidal.

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
1 SO_3	1069 (st.)	1390 (s.)	?	531 (s.)
2 NO_3^-	1071 (s.st.)	1389 (st.)	(830)	726 (s.)
3 CO_3^{2-}	1087 (s.st.)	1437 (s.s.)	(878)	714 (s.s.)
4 SO_3^{2-}	976 (st.)	—	602 (s.)	471 (s.)
5 ClO_3^-	934 (s.st.)	1026 (s.)	610 (1)	479 (st.)
6 BrO_3^-	799 (s.st.)	836 (m.)	370 (s.)	357 (s.)

Das ungefähre Zusammenfallen von dem Frequenzwert der Schwingung ν_4 in SO_3 mit demjenigen der Deformationsschwingung im Schwefeldioxyd (525) ist gut verständlich, da diese Schwingungsformen ähnlicher Natur sind[4]).

Außerdem ist der Winkel zwischen den $S=O$-Bindungen in SO_2 gleich 118°, also praktisch demjenigen im ebenen Molekül SO_3 gleich. Die Ursache der Aufspaltung der sehr breiten Linie 1390 des SO_3 in zwei unscharfe Linien bei 1378 und 1403 ist nicht sicher. Die von BHAGAVANTAM angegebene Deutung[5]), diese zwei Linien bildeten mit den Frequenzen 531 und 1068 die vier Linien eines pyramidalen Moleküls, ist aus den oben angeführten Gründen hinfällig (vgl. auch Tabelle 5).

---

[1]) Siehe die Tabellen XXIa, b und d in KOHLRAUSCH: Der „SMEKAL-RAMAN-Effekt". Auch LANDOLT-BÖRNSTEIN, Dritter Ergänzungsband, Teil II. [2]) MENZIES, A. C., Proc. Roy. Soc. London (A) **134** (1931) 273. [3]) Vgl. ZACHARIASEN, loc. cit., S. 268. [4]) MENZIES, loc. cit., S. 269 und 271. Die Frequenz ν_4 wird von ihm mit ν_3 bezeichnet. [5]) BHAGAVANTAM, loc. cit., S. 52.

Auch die 7 μ-Linie im Carbonation, in Absorption gemessen, die mit der Frequenz 1437 übereinstimmt, ist in zwei, 50 cm^{-1} auseinanderliegenden Linien aufgespalten, wie aus Messungen von CL. SCHAEFER hervorgeht[1]). Desgleichen ist die Frequenz ν_4, in Ultrarotabsorption bei 14 μ gelegen, bei CO_3^{2-} nach SCHAEFERS Untersuchungen doppelt[2]).

Diese Aufspaltung, die nur bei den doppelt entarteten Schwingungen auftritt, weist auf eine leichte Verzerrung des durch die drei Sauerstoffatomen gebildeten, gleichseitigen Dreiecks hin, wahrscheinlich verursacht durch den Einfluß der umringenden Kationen im Gitter. Für SO_3 im flüssigen Zustand ist jedoch nur der Einfluß der umringenden Moleküle anwesend, der sich im Mittel wohl ausgleicht, so daß man vielmehr gezwungen wäre, die Verzerrung schon in der freien Gruppe anzunehmen. Eine andere Erklärungsmöglichkeit hatte man in der Annahme einer nicht ganz ebenen Struktur bei den Gruppen SO_3 usw. Diese führt zur Anwesenheit zweier gleichberechtigter Lagen des Zentralatoms, an beiden Seiten der Molekülebene, die durch einen Potentialberg voneinander getrennt sind, wie es beim Ammoniak der Fall ist[3]). Übergänge zwischen diesen Lagen finden statt infolge des sogenannten Tunneleffektes, woraus nach HUND eine Aufspaltung der Schwingungsterme in zwei andere resultiert. Die Aufspaltung wäre jedoch am stärksten zu erwarten bei der Frequenz ν_3, wobei das Zentralatom sich senkrecht zur Molekülebene bewegt. Aus den Ultrarotmessungen von SCHAEFER scheint aber hervorzugehen, daß die Frequenz bei 11 μ (beim Carbonation), worin sich dieser Einfluß stark auswirken sollte, nicht aufgespalten ist. Es scheint also nicht möglich, die Aufspaltung der Frequenzen ν_2 und ν_4 mit einer solchen Vorstellung zu erklären. Da jedoch auch gegen eine Verzerrung des freien Moleküls SO_3 Einwände erhoben werden können, ist eine in allen Hinsichten befriedigende Deutung der Aufspaltung der 1390-Linie noch nicht gegeben.

Es steht wohl fest, daß die eine Molekülart, die in dem flüssigen Schwefeltrioxyd anwesend ist, aus Einzelmolekülen $(SO_3)_1$ besteht. BHAGAVANTAM nahm an, daß auch Doppelmoleküle S_2O_6 anwesend

---

[1]) SCHAEFER-MATOSSI, „Das ultrarote Spektrum". S. 341. [2]) Die Frequenz ν_4 ist bei SO_3 im RAMAN-Spektrum wohl breit, doch nicht in zwei Linien zu trennen. [3]) Vgl. TELLER, E., Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IX/XI. S. 158.

sind, lediglich auf Grund der Änderung des Raman-Spektrums mit der Temperatur. Unseres Erachtens nach ist die Bildung von Molekülen S_2O_6 wenig wahrscheinlich. Erstens ist aus valenz-theoretischen Gründen eine Bindung zwischen den Schwefelatomen von zwei SO_3-Gruppen unwahrscheinlich, da hierfür keine freie Valenzelektronen mehr zur Verfügung stehen. Die $S-S$-Schwingung, die eine Frequenz in der Nähe von 450 besitzt, wie aus dem Spektrum von S_2Cl_2 hervorgeht, ist im Raman-Spektrum des Schwefeltrioxyds völlig abwesend[1]). Die Anzahl der Frequenzen im Raman-Spektrum würde bei einem derartigen Molekül der Symmetrie D_{3h} außerdem nur sechs (drei einfache und drei doppelte Schwingungen)[2]) betragen.

Vielmehr würde die Bildung eines Doppelmoleküls in der Weise vorgehen, wie G. Hägg es angenommen hat[3]), nämlich durch Bindung eines Sauerstoffatoms des zweiten Moleküls an das Schwefelatom des ersten Moleküls mittels einem Elektronenpaars, also wie folgt:

```
     ..    ..
    :O:   :O:
 .. ..  .. ..
:O:S:O:S
 .. ..  .. ..
    :O:   :O:
     ..    ..
```

Es ist leicht einzusehen, daß in dieser Weise mehrere SO_3-Moleküle zu einer Kette vereinigt werden können. Da das so angegebene Doppelmolekül kein abgeschlossenes Gebilde darstellt, halten wir es auch darum für wenig wahrscheinlich, daß dieses Molekülaggregat im flüssigen SO_3 in größerer Menge anwesend ist. Außerdem würde man in einem Doppelmolekül der angegebenen Struktur jedenfalls Frequenzen erwarten, die derjenigen der pyramidalen Gruppe $(SO_3)^{2-}$ oder der tetraedrischen Gruppe $(SO_4)^{2-}$ vergleichbar sind. Es ist nämlich mit Zachariasen anzunehmen, daß die Gruppe SO_3 der linken Seite des gezeichneten Doppelmoleküls durch die zwei Bindungselektronen des Sauerstoffbindungsatoms eine pyramidale Struktur bekommt. Die starken Frequenzen 976 aus dem Sulfition und 981 aus dem Sulfation oder benachbarte Frequenzen sind in dem Raman-Spektrum des flüssigen SO_3 jedoch ganz abwesend. Vielmehr liegt es auf der Hand, durch Anlagerung von drei Molekülen SO_3 aneinander

[1]) Gopala Pai, N. (Indian J. Physics **9** (1934) 231) findet ungefähr 515 für die $S-S$-Frequenz in Dimethyl- und Diäthyltrisulfid. [2]) Teller, E. und Topley, B., J. chem. Soc. London **1935**, 885. Beispiel des Äthans. [3]) Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 206.

die Bildung eines ringförmigen Moleküls von der Formel S_3O_9 anzunehmen. Die Struktur des S_3O_9 wäre dann wie folgt:



Ein Achter-Ring aus vier Molekülen gebildet, wäre auch gar nicht unwahrscheinlich[1]), doch scheint uns ein Sechser-Ring etwas wahrscheinlicher, weil der Winkel zwischen den $S-O$-Bindungen dann 120° beträgt. Erst bei Anwesenheit von zuverlässigen Werten des Depolarisationsgrades der Raman-Linien des flüssigen SO_3 scheint es uns angebracht, näher zu untersuchen, inwieweit das gefundene Raman-Spektrum mit der Symmetrie eines Ringmoleküls S_3O_9 (oder S_4O_{12}) in Einklang zu bringen ist[2]). Doch möchten wir an dieser Stelle einige qualitative Bemerkungen machen, die uns für die Anwesenheit eines Ringes in dem polymeren Molekül $(SO_3)_m$ zu sprechen scheinen.

In erster Annäherung kann man versuchen, die Schwingungen des Moleküls in diejenigen der „SO_2"-Gruppen und diejenigen des Ringes zu trennen. Besonders wenn der Massenunterschied zwischen beiden Bestandteilen nicht zu klein ist, ist es zulässig, diesen Weg zu gehen[3]). Mit viel Erfolg ist er von Kohlrausch bei der Analyse von zahlreichen meist organischen Verbindungen beschritten worden[4]). Im vorliegenden Fall liegen die SO_2-Gruppen wahrscheinlich in einer Ebene senkrecht der Ebene des Ringes. In grober Annäherung würde man für die „freie" Gruppe SO_2 sechs Schwingungen erwarten können, nämlich eine symmetrische und eine antisymmetrische Valenzschwingung ν_2 und ν_1, zwei Deformationsschwingungen δ_1 und δ_2 in der Ebene der SO_2-Gruppe und zwei Deformationsschwingungen γ_1 und γ_2,

[1]) Vgl. die Bildung vom Sechser-Ring (Paraldehyd) und Achter-Ring (Metaldehyd) aus Acetaldehyd. Schwefel im festen Zustand ist ebenfalls S_8. [2]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß besonders bei niedriger Temperatur einige Raman-Linien zu Kettenmolekülen der von Hägg angegebenen Struktur gehörig, im flüssigen SO_3 zum Vorschein treten, obwohl wir die Kettenmoleküle doch besonders in dem festen Zustand erwarten können. [3]) Vgl. Mecke, R., Leipziger Vorträge 1931. S. 45. [4]) Kohlrausch, K. W. F., „Der Smekal-Raman-Effekt". Z. B.: S. 188ff.

die sich auf Deformationen der Gruppe senkrecht zu dieser Ebene beziehen[1]).

Das Material zur Prüfung inwieweit die SO_2-Schwingungen in SO_2-haltigen Verbindungen erhalten bleiben, ist nur sparsam vorhanden, und nur in einigen wenigen Fällen ist eine Zuordnung der Frequenzen mit Hilfe von Polarisationsmessungen möglich. Von den Molekülen SO_2Cl_2, Chlorsulfonsäure $Cl-SO_2-OH$, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure und Benzolsulfochlorid $C_6H_5SO_2Cl$ sind nur die Moleküle SO_2Cl_2 und $C_6H_5SO_2Cl$ für einen Vergleich mit SO_2 und $(SO_3)_m$ gut geeignet, da die andere Moleküle mindestens eine leichte Hydroxylgruppe enthalten.

Tabelle 6 gibt die Frequenzen von SO_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 und Benzolsulfochlorid[2]) und die Messungen des Depolarisationsgrades von den drei erstgenannten Substanzen, durch Cabannes-Rousset.

Tabelle 6.

O_2S	$\tilde{\nu}$	524·5 (1)	1145 (8)	1336 (2)						
	ϱ	0·60	0·14	0·80						
$O=SCl_2$	$\tilde{\nu}$	192 (3)	283 (3)	343 (4)	443 (3)	488 (3)	1230 (5)			
	ϱ	0·45	6/7	0·15	6/7	0·08	0·13			
O_2SCl_2	$\tilde{\nu}$	214 (5)	280 (2)	365 (5)	390 (5)	408 (10)	556—563 (5)	[576] (0)	1190 (1)	1415 [illegible]
	ϱ	0·7	0·93	≈ 6/7	≈ 6/7	0·07	0·06	≈ 6/7	0·20	≈ [illegible]
$O_2S(Cl)C_6H_5$		290 (1)	371 (3)	464 (1)	581 (3)	613 (3)	715 (1)	998 (8)	1027 (1)	1081 (3[illegible]
				1168 (6)	1187 (6)	1398 (1)	1583 (5)	3075 (6)		

Die Linienzahl des Benzolsulfochlorids hat natürlich stark zugenommen durch die Anwesenheit von Frequenzen des Phenylrestes.

Die Zuordnung der Frequenzen des SO_2 zu den Schwingungen des Moleküls ist durch die Messungen von Cabannes-Rousset eindeutig möglich gewesen. 1145 ist die symmetrische Valenzschwingung ν_2; 1336 die antisymmetrische Valenzschwingung ν_1 und 524·5 ist die symmetrische Deformationsschwingung δ_1. Auch für das $SOCl_2$ ist eine Einteilung der Frequenzen möglich, nämlich in drei Frequenzen

[1]) Vgl. Kohlrausch, K. W. F. und Stockmair, W. (Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 382) am Vorbild des Cyclohexans, wo die Verhältnisse etwas günstiger sind als hier, wegen der kleinen Masse der CH_2-Gruppen im Vergleich mit SO_2.

[2]) Nisi, Japan J. Physics 6 (1930) 1. Landolt-Börnstein, Ergänzungsband III, Tl. 2. S. 1166.

der Gruppe SCl_2 (488, 443 und 192) und in drei Frequenzen der Gruppe $S=O$, eine symmetrische Valenzschwingung bei 1230, eine symmetrische Deformationsschwingung bei 343 und eine antisymmetrische Deformationsschwingung 283, wobei sich das Sauerstoffatom senkrecht zur Winkelhalbierungsebene des $Cl-S-Cl$-Winkels bewegt[1]). Versucht man die Schwingungen des SO_2Cl_2 zu unterteilen in die drei der Gruppe SCl_2 und sechs der Gruppe SO_2, was allerdings hier nicht ganz ohne Bedenken ist, so liegt es auf der Hand, durch Vergleich mit $OSCl_2$ und aus den Messungen von ϱ die Frequenzen 408, 390 oder 365 und 214 den Schwingungen der SCl_2-Gruppe zuzuordnen. Die übrigen Frequenzen wären dann mit den Schwingungen der SO_2-Gruppe in Verbindung zu bringen.

Die Polarisationsmessungen und die Frequenzhöhe ergeben dann die folgende Einteilung: ν_1 1415; ν_2 1190; δ_1 556 bis 563; δ_2 576; γ_1 365 oder 390 und γ_2 280. In Benzolsulfochlorid, wo von einer eindeutigen Zuordnung nicht die Rede sein kann, aus Mangel an Polarisationsmessungen, werden von Nisi die Frequenzen 1187 und 1398 als zu der Gruppe SO_2 gehörig betrachtet, ebenso 613 und vielleicht 581. Es könnte in diesem Zusammenhang von Bedeutung sein, daß auch die Frequenzen 290 und 371 in dem Spektrum dieser Substanz auftreten, doch wäre es eine bloße Spekulation, diese Frequenzen hier ohne weiteres mit der SO_2-Gruppe in Verbindung bringen zu wollen. Wenn es einen Sinn hat, über die Schwingungen der SO_2-Gruppe in den genannten Verbindungen zu sprechen, so müßten wohl die Absolutwerte der Frequenzen der Gruppe sich ändern beim Übergang zu einer anderen Verbindung, infolge der geänderten Bindungsverhältnisse. Aber der Quotient der Frequenzen, insbesondere der Valenzschwingungen, sollte sich dann nur wenig verschieben[2]). Berechnet man den Quotienten a aus den Frequenzen der „SO_2-Valenzschwingungen" und der symmetrischen Deformationsschwingung in SO_2, SO_2Cl_2 und Benzolsulfochlorid, so bekommt man die Tabelle 7, woraus man sieht, daß es in Annäherung sicher erlaubt ist, von SO_2-Frequenzen in den genannten Verbindungen zu reden. Es ist nun die Frage, inwieweit in dem Raman-Spektrum des Polymeren $(SO_3)_m$[3]) die SO_2-Frequenzen

[1]) Vgl. Cabannes-Rousset, loc. cit., S. 274. Matossi-Aderhold, Z. Physik 68 (1931) 683. [2]) Man soll allerdings nicht außer acht lassen, daß, wie Cabannes und Rousset in der zitierten Abhandlung, S. 277, schon bemerkt haben, eine strenge Trennung der Schwingungen in Valenz- und Deformationsschwingungen nur für die symmetrische Valenzschwingung durchführbar ist. [3]) Vgl. S. 204.

Tabelle 7.

SO_2	$\tilde{\nu}$	524·5	1145	1336
	a	0·46	: 1 :	1·17
SO_2Cl_2	$\tilde{\nu}$	560	1190	1415
	a	0·47	: 1 :	1·19
$C_6H_5SO_2Cl$	$\tilde{\nu}$	?	1187	1398
	a	—	1 :	1·18

auftreten, wie es der Fall wäre, wenn wir mit einer Ringstruktur zu tun haben. Von den hohen Frequenzen 1229, 1271, 1487 und 1516 des $(SO_3)_m$ ist die starke und scharfe Linie 1271 polarisiert, wie aus den Messungen von VENKATESWARAN doch wohl mit Sicherheit hervorgeht ($\varrho = 0·2$). Für 1229 (von ihm als 1240 bezeichnet) und für die breite diffuse Linie 1489, die stärker als 1229 ist, gibt er 0·8, also praktisch 6/7 an und für die schwächere scharfe Linie 1516·$\varrho = 0·7$. Es wäre also möglich, die Linien 1271 und 1489 als Valenzschwingungen der SO_2-Gruppen zu betrachten[1]).

Der Quotient aus den Frequenzen (1487/1270 = 1·17) ist mit dieser Auffassung in bester Übereinstimmung. In dem Gebiet 590 bis 650 cm^{-1} wären noch zwei Deformationsschwingungen δ_1 und δ_2 zu erwarten, wovon die erstere polarisiert ist. Und man hätte dann noch die zwei niedrigen Deformationsschwingungen γ_1 und γ_2, beide mit $\varrho = 6/7$. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß im $(SO_3)_m$ die Frequenzen 289 und 368 anwesend sind, die beinahe ungeändert auch beim SO_2Cl_2 und im Benzolsulfochlorid vorkommen (vgl. die Tabellen 2 und 6).

Aus den genannten Gründen scheint es uns wahrscheinlich, daß in der Tat die Struktur des Polymeren $(SO_3)_m$ derartig ist, daß SO_2-Gruppen in dem Molekül nachzuweisen sind, wie in der angegebenen Formel.

Wäre der Ring der drei Schwefel- und Sauerstoffatome eben, so hätte das Molekül die Symmetrie D_{3h} und im RAMAN-Effekt müßten zwei polarisierte und vier doppelt entartete Ring-Schwingungen ($\varrho = 6/7$) aktiv sein. Aus der erwähnten Polarisationsmessung von VENKATESWARAN geht wohl mit Sicherheit hervor, daß die Linien 651, 664 und 696·5 stark polarisiert sind ($\varrho = 0·2$). Die breite diffuse Linie 651

1) Auch beim SO_2 selbst ist die symmetrische Valenzschwingung die viel intensivere. Sie ist scharf, während die antisymmetrische Schwingung breit und diffus ist.

könnte mit der symmetrischen Deformationsschwingung der SO_2-Gruppe identisch sein. Die ziemlich starken und scharfen Linien 664 und 696·5 wären dann mit den symmetrischen Schwingungen ω_4 und ω_3 des ebenen Sechsringes zu identifizieren[1]. Die Schwingung ω_3 ist ja im Gegensatz zum Verhalten bei Benzol (Symmetrie D_{6h}) hier RAMAN-aktiv. Ihr Frequenzwert ist im allgemeinen etwas höher als derjenige der Schwingung ω_4.

Ein Frequenzwert 664 für die symmetrische Kontraktion des S_3O_3-Ringes ist mit der Frequenzhöhe der analogen Schwingungen in anderen sechsgliederigen Ringen sehr wohl verträglich, wenn man der viel höheren Masse des S_3O_3-Ringes, verglichen mit dem C_6-Ring, Rechnung trägt. Für Benzol und Pyridin ($1^1/_2$fache Bindung zwischen den Ringatomen) beträgt sie 990, für gesättigte Ringe findet man: Cyclohexan 801, Dioxan 833, Piperidin 814. Eine Klassifikation der anderen Schwingungen, von denen es nach VENKATESWARANS Messungen unbestimmt bleibt, ob sie wenig polarisiert oder depolarisiert sind, wird bis zum Vorhandensein von genaueren ϱ-Bestimmungen verschoben werden müssen. Obwohl wir uns der Unvollständigkeit der gegebenen Beweisgründe bewußt sind, scheint es uns doch berechtigt, den überraschenden Schluß zu ziehen, daß das Polymere $(SO_3)_m$ die Formel S_3O_9 mit einem Sechsring aus drei Schwefel- und drei Sauerstoffatomen besitzt.

Zum Schluß sei es uns gestattet, dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. SMITS, unseren aufrichtigen Dank zu sagen für die großzügige Weise, in der er durch Anschaffung von vielen und kostspieligen Instrumenten, die vorliegende Untersuchung möglich machte.

[1]) Vgl. KOHLRAUSCH-STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 383.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. Dezember 1936.

Das Raman-Spektrum der eisartigen (γ-Form) und der niedrigschmelzenden asbestartigen Form (β-Form) des Schwefeltrioxyds.

Von

H. Gerding und **N. F. Moerman.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 12. 36.)

Das Raman-Spektrum der eisartigen Modifikation des SO_3 (Schmelzpunkt 16·8°) und der niedrigschmelzenden asbestartigen Modifikation (Schmelzpunkt 31·5°), wurden mit einem E 1-Spektrographen von Hilger im sichtbaren Gebiet aufgenommen.

Das Ergebnis ist, daß die eisartige Modifikation zum größten Teil aufgebaut ist aus polymeren Molekülen, die sehr wahrscheinlich die Formel S_3O_9 mit einem Sechsring aus 3 Schwefel- und 3 Sauerstoffatome besitzen, wie es in der Flüssigkeit der Fall ist. In viel kleinerer Konzentration sind auch Einzelmoleküle anzunehmen, die mit den Polymeren offenbar Mischkristalle bilden. Diese Modifikation verhält sich also wie eine komplexe Substanz im Sinne der Theorie der Komplexität von A. Smits.

Die asbestartige Modifikation ist aller Wahrscheinlichkeit nach in der Hauptsache aus Ketten aufgebaut, wobei jedes Schwefelatom außer mit den zwei einfach gebundenen Sauerstoffatomen der Kette noch mit zwei doppelt gebundenen Sauerstoffatomen verbunden ist.

Aus Dampfspannungsmessungen der eisartigen Modifikation vor und nach partieller Abdestillation wurde von A. Smits und P. Schoenmaker[1]) auf die Komplexität dieser Modifikation geschlossen. Die niedrig schmelzende asbestartige Modifikation zeigt in deutlicher Weise die Erscheinung der Komplexität, wie aus Dampfspannungsmessungen und Bestimmungen von Lösungswärmen durch A. Smits und N. F. Moerman[2]) hervorgeht.

I. Das Raman-Spektrum der eisartigen Modifikation des Schwefeltrioxyds[3]), wurde mit Hilfe der in der vorhergehenden Abhandlung[4]) beschriebenen Apparatur aufgenommen. Zu diesem Zweck wurde ein Raman-Rohr von 20 cm Länge und 18 mm Innenweite ohne plan-

[1]) Smits, A. und Schoenmaker, P., J. chem. Soc. London **1924**, 2554; **1926**, 1108. Smits, A., Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 432. Schoenmaker, P., Diss. Amsterdam 1926. [2]) Smits, A. und Moerman, N. F., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 69. [3]) Kurze Mitteilung: Nature **137** (1936) 1033. [4]) Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 193.

parallele Platte[1]) mit flüssigem SO_3 gefüllt. Durch Abkühlung der Außenseite des Rohres an einer Stelle mit Hilfe von festem Kohlendioxyd entsteht ein wenig feste Substanz. Hierdurch wird eine langsame Kristallisation der Flüssigkeit eingeleitet, die, wenn die Flüssigkeit bei einer Temperatur unter 16·8° gehalten wird, zur Bildung der eisartigen Modifikation (Smp. 16·8°) führt. Man erhält auf diese Weise eine sehr schöne, klare Masse, die nur an einigen wenigen Stellen Risse besitzt. Das Rohr mit der Substanz ist während der Aufnahme ganz von einem Kühlrohr umgeben, durch das Wasser von ungefähr 13° (oder niedrigerer Temperatur) geführt wird.

Die Frequenzen der Raman-Verschiebungen, verschoben durch (in der Hauptsache) 3650·15, 4046·56 und 4358·34 sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Eisartiges SO_3			Flüssiges SO_3	
			(123)	
(184)		0^{+}	166	1^{-}
254	± 2	$^1/_2$	255 ± 1	0
290	± 0·5	1 br.$^{-}$	288·5	6
323	± 2	0 br.$^{-}$	319	1
370	± 1	1—2 br., d.	368·5	7 br., d.
± 410		0	408	1^{-}
—		—	483	1^{-}
± 530		0	531·5	3^{-} br.$^{-}$, d.
(± 578)		0	597	$^1/_2$
652	± 1	$^1/_2$	651	2 br., d.$^{-}$
665	± 1	$^1/_2{}^{-}$	664	3^{-}
698	± 0·5	1	696·5	3^{+}
—		-	775	0
± 841		0	840	1 br., d.
1075	± 1	$^1/_2{}^{-}$ etwas diffus	1068·0	5
± 1230		0	1229	1^{-} br.$^{-}$, etwas unscharf
1271·5	± 0·5	$^1/_2$	1270·0	6
—		—	1389	1^{-} s. br.
1483	± 1	$^1/_2$	1487	2^{+}
—		—	1515	1^{-}

Sie wurden abgeleitet aus mehreren Aufnahmen unter verschiedenen Umständen und mit variierter Belichtungsdauer. Zum besseren Vergleich mit flüssigem Schwefeltrioxyd sind die Raman-Frequenzen der unterkühlten Flüssigkeit bei ungefähr 16° auch in Tabelle 1 aufgenommen. Die Linien sind im festen Zustand im allgemeinen bedeutend schärfer als im flüssigen Zustand. Der kontinuierliche Unter-

[1]) Es besteht die große Gefahr des Springens dieser Platte beim Kristallisieren des Schwefeltrioxyds.

grund der Aufnahmen der eisartigen Modifikation, hauptsächlich verursacht durch Reflexion des Primärlichtes an den bei den Rissen gebildeten Kristallflächen, war doch noch verhältnismäßig schwach. Doch sind die Ausmessungen der schwachen Linien im festen Zustand hierdurch ungenauer als diejenigen der entsprechenden Linien der Flüssigkeit. Die in Tabelle 1 in Klammern angegebenen Linien sind nicht ganz sicher. Vergleicht man die in Tabelle 1 angegebenen Linien der Flüssigkeit und der eisartigen Modifikation miteinander, so sieht man auf den ersten Blick die große Übereinstimmung, die zwischen den RAMAN-Spektren dieser beiden Aggregatzustände besteht[1]). Abgesehen von einigen wenig bedeutenden Änderungen der Frequenzhöhe, ist die Übereinstimmung überraschend. Insbesondere ist sie dies weitgehend — auch bezüglich der Intensitäten — für diejenigen Linien, die in der vorhergehenden Abhandlung als zum Polymeren $(SO_3)_m$ gehörig, klassifiziert wurden.

Von den Linien des Einzelmoleküls dagegen — 531, 1068 und 1390 — die in der Flüssigkeit bei 16° noch eine ziemlich große Intensität besitzen, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist nur die Anwesenheit der stärksten Linie 1068 in der eisartigen Modifikation mit Sicherheit festgestellt. Doch ist auch ihre Intensität, im Vergleich zu derjenigen der benachbarten Linie 1270 des Polymeren, beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustande stark herabgesetzt. Außerdem hat ihre Frequenz um 7 cm^{-1} zugenommen und die in der Flüssigkeit scharfe Linie ist im festen Zustand ziemlich diffus. Die RAMAN-Linie 1389 — die in der Flüssigkeit auch schon ziemlich schwach ist — wurde für die feste Substanz nicht gefunden, die dritte Frequenz 530 nur in sehr geringer Intensität (vgl. Tabelle 1).



Formel (1).

Die Schlußfolgerung, die auf Grund der Untersuchung des RAMAN-Spektrums zu ziehen ist, ist also die, daß die eisartige Modifikation des Schwefeltrioxyds der Hauptsache nach aus Molekülen aufgebaut ist, die dieselbe Ringstruktur besitzen [Formel (1)], die für das Polymer $(SO_3)_m$ in der Flüssigkeit schon abgeleitet wurde[2]). In viel kleinerer Menge sind daneben im Gitter offenbar

[1]) Hiermit ist im Einklang die niedrige Schmelzwärme der eisartigen Modifikation, die 1·8 kcal/Mol beträgt (SMITS, A. und SCHOENMAKER, P., loc. cit.).

[2]) GERDING, H., NIJVELD, W. J. und MULLER, G. J., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 193.

auch Einzelmoleküle eingebaut, die eine mit der Struktur dieses Moleküls in der Flüssigkeit verwandte Struktur besitzen müssen. Wie man sich dies räumlich denken muß, ist schwierig anzugeben. Vielleicht werden Untersuchungen der Kristallstruktur, die wir in Angriff genommen haben, eine tiefere Einsicht in diese Materie geben.

II. Das RAMAN-Spektrum der niedrigschmelzenden asbestartigen Modifikation (Smp. 31·5°), wurde auf andere Weise aufgenommen als dasjenige der eisartigen Form. Die Substanz war in einem gewöhnlichen Glasrohr aus Borosilikatglas enthalten. Flüssiges, gut getrocknetes Schwefeltrioxyd wurde durch eine Spur Wasser, wodurch sich Schwefelsäure bildet, oder durch direkte Zufügung von einer winzigen Menge Schwefelsäure bei 30° zur Kristallisation gebracht. Man bekommt dabei schöne Nadeln, die für eine Aufnahme des RAMAN-Spektrums bei direkter Durchleuchtung der Substanz gut geeignet sind.

Das Licht der verwendeten Neon-Quecksilberlampe wurde in der Substanz, die eine Dicke von ungefähr 6 mm hatte, konzentriert. Aus dem von der Substanz durchgelassenen Lichtbündel wurde mit Hilfe von zwei Diaphragmen, das sehr schwache, zentral gestreute Licht ausgesondert. Dies wurde mit Hilfe eines Sphärokondensors auf den Spalt des E 1-Spektrographen von HILGER vereinigt. Man bekommt mit dieser Methode eine ziemlich geringe Lichtstärke, besonders auch darum, weil die Dicke der zerstreuenden Masse in dem hier untersuchten Fall nicht nach Belieben geändert werden kann. Die Spektren sind aber außerordentlich klar und untergrundfrei, so daß die schwachen Linien sehr gut festgestellt werden können. Die Frequenzen sind in Tabelle 2 angegeben. Die in Klammern angegebenen $\tilde{\nu}$ sind unsicher. Die Linien wurden verschoben gefunden durch 4358·34 und 4046·56 und zum Teil auch durch 3650·15. Die Verwandtschaft dieses Spektrums mit einem Teil des RAMAN-Spektrums des flüssigen Schwefeltrioxyds ist unverkennbar (siehe auch Tabelle 1).

Tabelle 2.

$\tilde{\nu}$	Intensität
254	1/2 nicht scharf
286	0
328	1, br.
(± 425)	0
(± 458)	0
± 566	0
652	1, scharf
1258	1⁻, scharf

Andererseits sind doch auch große Unterschiede gegenüber den Spektren der Flüssigkeit und der eisartigen Modifikation (vgl. Tabelle 1) festzustellen, was noch durch die schematische Fig. 1, die die RAMAN-Spektren des dampfförmigen SO_3, der Flüssigkeit bei 70° und 16°, der eisartigen und der asbestartigen Modifikation wiedergibt, verdeutlicht wird. Die Dicke der Linien in Fig. 1 ist ein rohes Maß ihrer Intensitäten. Was das RAMAN-Spektrum der asbestartigen Modifikation anbelangt, ist folgendes zu bemerken:

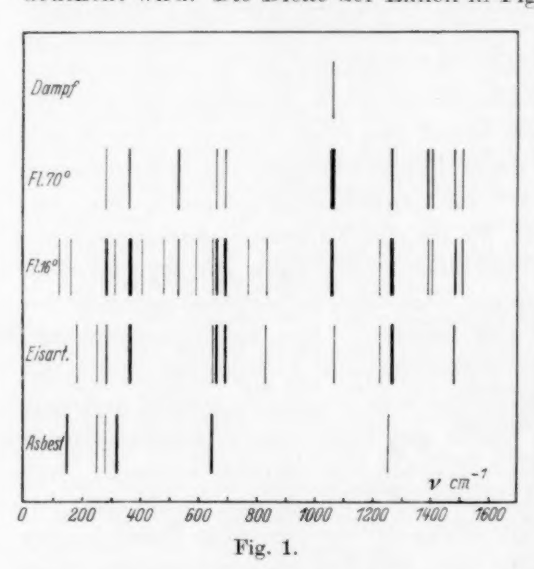


Fig. 1.

Erstens ist hier von der Anwesenheit von Linien des Einzelmoleküls auf den Aufnahmen nicht die Rede.

Zweitens sind verschiedene Frequenzen, die als zum Ringmolekül S_3O_9 gehörig betrachtet werden müssen, z. B. die Frequenzen 664, 697, 370 usw. hier ebenfalls abwesend, während die starke Linie bei 1271 eine Abnahme ihrer Frequenz von 13 cm^{-1} erlitten hat[1]).

Wie ist nun das Bild, das wir uns von der Struktur der festen asbestartigen Modifikation machen müssen, auf Grund des RAMAN-Spektrums und anderer Eigenschaften?

Es liegt auf der Hand — schon wegen der asbestartigen Struktur dieser SO_3-Modifikation — daß diese Modifikation im festen Zustand vorwiegend aus langen Ketten mit der von HÄGG[2]) vorgeschlagenen Struktur besteht. Die Kette hat dann die Struktur:

[1]) Man soll nicht aus dem Auge verlieren, daß im RAMAN-Effekt, insbesondere auf lichtschwachen Aufnahmen, nur die intensivsten Linien auftreten von der Molekülart, die am reichlichsten vorhanden ist, so daß mit dieser Methode nicht mit Sicherheit auszumachen ist, in welchem Maße die anderen Pseudokomponenten des Systems anwesend sind. [2]) HÄGG, G., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 199.

$$\begin{array}{ccccccccc} & & O & & O & & O & & O \\ & & \| & & \| & & \| & & \| \\ O & = & S & -O- & S & -O- & S & -O- & S\cdots, \\ & & \| & & \| & & \| & & \| \\ & & O & & O & & O & & O \end{array}$$

wobei die zwei ersten Moleküle der linken Seite wie folgt gebunden sind:

$$\begin{array}{cccc} & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: & \ddot{S} & :\ddot{O}: & \ddot{S} \\ & :\ddot{O}: & & :\ddot{O}: \end{array}$$

Von seiten des Raman-Effektes ist wohl das Auftreten der hohen Frequenz 1258 ein Beweis dafür, daß doppelt gebundene Atome im festen Zustand anwesend sind, was wohl allein die am Schwefel gebundene Sauerstoffatome sein können.

Es gibt nun folgende Alternative:

1. Wenn es erlaubt ist, in diesen Ketten hinsichtlich der Schwingungen die SO_2-Gruppe als eine Einheit zu betrachten, was sehr fraglich ist, so wäre 1258 die symmetrische Valenzschwingung dieser Gruppe und man könnte in der Nähe von 1470 noch die antisymmetrische Valenzschwingung erwarten. Diese fehlt jedoch. Die geringe Lichtstärke der Aufnahme und die ziemlich schwache Intensität dieser Schwingung könnte allerdings hierfür vielleicht eine Erklärung sein.

2. Wahrscheinlicher ist es, daß in diesen festen Ketten nur die Schwingungen der $S{=}O$-Gruppe isoliert betrachtet werden dürfen. Die $S{=}O$-Gruppe liefert dabei eine Valenzschwingung und zwei Deformationsschwingungen in und senkrecht zu ihrer Ebene. Die erstere wäre wohl mit der Raman-Frequenz 1258 gleichzusetzen. Im $SOCl_2$ hat sie den Wert 1229. In diesem Molekül haben die Deformationsschwingungen die niedrigen Werte 343 und 283, wie nach den Polarisationsmessungen von Cabannes und Rousset feststeht. Sie wären vielleicht mit den Frequenzen der asbestartigen Form bei 328 und 286 (oder 286 und 254) zu identifizieren, doch hat ein derartiger durch Polarisationsmessungen nicht gestützter Analogieschluß sehr wenig Wert. Außerdem haben wir auch niedrige Frequenzen zu erwarten wegen der Anwesenheit von Deformationsschwingungen der $-O-S-O-S$-Kette. Die scharfe und relativ starke Frequenz 652 des festen Zustandes wäre wohl der symmetrischen Valenzschwingung

dieser Kette, also der Bindung $S-O$ zuzuordnen, wie aus dem Vergleich mit den Valenzschwingungen von anderen einfachen Bindungen hervorgeht (Tabelle 3).

Tabelle 3.

$C-C$	± 800—1100[1])
$O-O$ (in H_2O_2)	875
$S-S$	450—515
$C-O$ { in Alkoholen	1000—1020[2])
$C-O$ { und Äthern	1010—1030

Jedenfalls steht es fest, daß wir in der festen asbestartigen Modifikation mit doppelt an Schwefel gebundenen Sauerstoffatomen rechnen müssen. Eine von Braekken[3]) für die mit SO_3 verwandten Verbindungen CrO_3 und MoO_3 vorgeschlagene Struktur, bei der jedes Metallatom oktaedrisch von Sauerstoffatomen umringt ist, wird hiermit für asbestartiges SO_3 wohl hinfällig. Vielmehr schließt das asbestartige SO_3 sich der Struktur an, die von W. A. und N. Wooster[4]) für CrO_3 wahrscheinlich gemacht wurde. In dieser Struktur hat man, wie Fig. 2 zeigt, eine $O-Cr-O-Cr$-Zickzackkette, in der sich an jedem Cr-Atom noch zwei doppelt gebundene Sauerstoffatome befinden (in der Figur mit 2 angegeben), genau wie beim asbestartigen SO_3 von uns auf Grund des Raman-Effektes angenommen wurde.

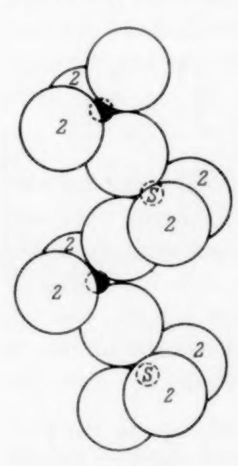


Fig. 2.

Es sei uns gestattet, dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. Smits, herzlichst Dank zu sagen für sein großes Interesse an dieser Arbeit.

[1]) Kohlrausch, K. W. F. und Köppl, F., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 209. Raman-Spektra der Paraffine. [2]) Landolt-Börnstein, Ergänzungsband III, Tl. 2. S. 1054. [3]) Braekken, Z. Kristallogr. **78** (1931) 484. [4]) Wooster, W. A. und N., Nature **127** (1931) 782.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. Dezember 1936.

Refraktometrischer Nachweis einer mit Tachydrit nicht identischen Verbindung höherer Ordnung in wässeriger Lösung von $MgCl_2 + CaCl_2$.

Von

G. Spacu und E. Popper.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 12. 36.)

Die früher beobachtete Tatsache, daß in gemischten Lösungen von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ eine Verbindung höherer Ordnung durch refraktometrische Messungen bewiesen werden kann, wird bestätigt. Die Abweichungen, welche die spezifische Refraktion der gemischten Lösungen gegenüber der nach der Mischungsregel aus den Einzelwerten erhaltenen Größen zeigt, besitzen graphisch aufgetragen ein Maximum. Dies Maximum liegt aber nicht bei der Zusammensetzung des Tachydrits (d. h. bei 2 $MgCl_2$: 1 $CaCl_2$), sondern bei 1 $MgCl_2$: 1 $CaCl_2$.

Unterhalb 21° sind keine Andeutungen für eine Verbindung höherer Ordnung vorhanden.

Einleitung.

Durch unsere früheren refraktometrischen Untersuchungen[1]) an verschiedenen Mischungen von Salzen in wässerigen Lösungen konnten wir feststellen, daß die Existenz einer in homogener Lösung gebildeten Verbindung höherer Ordnung sich in der Kurve, die die Abweichung der beobachteten Refraktion von der nach der Mischungsregel berechneten darstellt, durch ein Maximum bemerkbar macht, dessen Lage dem Verhältnis der Komponenten in der Verbindung entspricht. Falls aber die Kurve dieser Abweichungen aus zwei Geraden besteht, die sich in einem Punkte schneiden, so zeigt dies die Nichtbildung und Nichtexistenz einer solchen Verbindung an.

Um diese Deutung der von uns in verschiedenen Untersuchungen erhaltenen Abweichungskurven sicherzustellen, studierten wir ein System, für das auch auf anderem Wege eine oberhalb einer bestimmten Temperatur beständige, unterhalb derselben nicht mehr

[1]) Spacu, G. und Popper, E., Bull. Soc. Sc. Cluj **7** (1934) 400; **8** (1934) 5; 8 (1936) 428. Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 460; **30** (1935) 113.

existenzfähige Verbindung höherer Ordnung nachgewiesen war. Wir wählten das System $MgCl_2 + CaCl_2$, für welches VAN 'T HOFF und seine Mitarbeiter[1]) die Existenz des Tachydrits oberhalb der Temperatur von 21·95° bewiesen haben.

Dies System erschien auch deswegen günstig, weil die Temperatur für unsere Arbeitsmethode leicht erreichbar war, und wir hofften, daß wir hier durch den Charakter unserer Refraktionskurven vielleicht die Bildung des Tachydrits oder einer anderen Verbindung höherer Ordnung auch in homogenen Lösungen feststellen könnten.

VAN 'T HOFF und KENRICK glaubten anfangs, daß im Tachydrit die Möglichkeit einer isomorphen Mischung von $MgCl_2 \cdot 4H_2O + CaCl_2 \cdot 4H_2O$ nicht ausgeschlossen sei, aber die aus den zwei Bestandteillösungen erhaltene Verbindung zeigte gleiche prozentuale Zusammensetzung, wie die von DE SCHULTEN[2]) und RAMMELSBERG[3]) erhaltenen Kristalle, unabhängig ob $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ in Überschuß ist, was das Vorliegen einer isomorphen Mischung ausschließt.

Diese Verbindung höherer Ordnung entsteht und ist beständig nur oberhalb der Temperatur von 21·95° C. Daß bei dieser Temperatur aber eine Umwandlung dieser Verbindung in die Bestandteile stattfindet, ist dadurch ersichtlich, daß weder Zusatz von Doppelsalz, noch von den Komponenten die betreffende Temperatur ändert, daß es sich also um die Temperatur handelt, bei der die drei Salze nebeneinander in Berührung mit der gesättigten Lösung existenzfähig sind. Bei dieser Temperatur von 21·95° C haben wir folgenden Gleichgewichtszustand:

$$2\,MgCl_2 \cdot 6\,H_2O + CaCl_2 \cdot 6\,H_2O \rightleftarrows CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O + 6\,H_2O.$$

Die gesättigte Lösung enthält bei 21·95° C: $100\,H_2O$; 4·92 $MgCl_2$; 9·27 $CaCl_2$.

Aus der von VAN 'T HOFF und KENRICK mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen ausgeführten Untersuchung des Tachydrits ist zu ersehen, daß von 21·95° C ausgehend, drei Löslichkeitskurven entstehen, und zwar: eine gegen die tieferen Temperaturen, welche der Sättigung an der dort ausschließlich existenzfähigen Mischung der Einzelsalze entspricht, zwei andere gegen die höheren Temperaturen, die dem Tachydrit und bzw. je einem der beiden Einzelsalze entsprechen.

[1]) VAN 'T HOFF und KENRICK, Abh. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. 1 (1897) 508. [2]) DE SCHULTEN, C. R. Acad. Sci. Paris **3** 928. [3]) RAMMELSBERG, Pogg. Ann. **98** 261.

Auf einer Löslichkeitskurve, welche einer gleichzeitigen Sättigung an $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und Tachydrit entspricht, finden die Umwandlungen in Tetra- und Bihydrat statt.

Auf der anderen, welche der Sättigung in $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ entspricht, gehen die Umwandlungen dieses letzteren vor sich, bis man Temperaturen erreicht, bei welchen die Salze zusammen weniger Wasser enthalten, als der Tachydrit; dann findet eine Spaltung des letzteren statt. Das geschieht oberhalb 116·67° durch Bildung von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ($CaCl_2$ ist als $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ vorhanden). Die Umwandlungstemperatur des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ($T = 116{\cdot}67°$) ist dieselbe wie in Abwesenheit des Tachydrits. Die Umwandlungstemperatur des $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ in $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ ist in Gegenwart des Tachydrits 25°, in seiner Abwesenheit 29·2°.

Bei dieser Temperatur also sind $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ und Tachydrit im Gleichgewicht, und zwar mit einer Lösung folgender Zusammensetzung: 100 H_2O; 3·39 $MgCl_2$; 11·88 $CaCl_2$.

Auf Grund der Ergebnisse, zu denen die oben genannten Verfasser gelangt sind, und auf Grund der von uns auf refraktometrischem Wege mit Hilfe von Brechungsindexbestimmungen über die etwaige Bildung und Existenz des Tachydrits in homogenen wässerigen Lösungen erhaltenen Ergebnisse[1]) haben wir in der vorliegenden Arbeit eine ähnliche Untersuchung mit Hilfe der spezifischen Refraktionen vorgenommen.

Wir haben in der vorhergehenden Arbeit gesehen, daß die Untersuchungen[2]), die mit Hilfe der Bestimmungen des Brechungsindex bei zwei verschiedenen Temperaturen von 20° C und 24° C sowie bei zwei verschiedenen Konzentrationen m und $2m$ ausgeführt wurden, uns den Nachweis der Bildung einer Verbindung höherer Ordnung bei 24° C erlaubte, während bei 20° C keine Bildung einer solchen Verbindung nachweisbar war.

Diese Untersuchung hat uns indessen darin nicht befriedigt, daß die aus den Maxima der Kurven bei äquimolekularen Mischungen erhaltene Zusammensetzung mit der des gesuchten Tachydrits nicht übereinstimmte, da das Maximum der Kurve, immer zu einem Molekularverhältnis von 1 mol. $MgCl_2$:1 mol. $CaCl_2$ führte und nicht 2 mol. $MgCl_2$:1 mol. $CaCl_2$, wie es im Tachydrit vorliegt.

[1]) Spacu, G. und Popper, E., Bull. Soc. Sc. Cluj 8 (1936) 428. [2]) loc. cit.

In der Hoffnung reichere Ergebnisse erhalten zu können, haben wir die vorliegende Arbeit mit Hilfe der spezifischen Refraktionen durchgeführt, die eine größere Genauigkeit der Bestimmungen erlauben. Außerdem haben wir diesmal die Mischung der Bestandteillösungen $MgCl_2$ und $CaCl_2$, bei fünf verschiedenen Temperaturen und zwei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt.

Ergebnisse.

Die Arbeitsweise war die in den vorhergehenden Arbeiten[1]) angegebene, so daß wir auf ihre Einzelbeschreibung verzichten können. Die Bestimmungen der Konzentrationen der benutzten Lösungen von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ haben wir auf potentiometrischem Wege durchgeführt. Die Untersuchung wurde ebenfalls im Rahmen des Prinzips der stetigen Veränderung von Job[2]) ausgeführt, die Gemische waren von konstantem Volumen, und zwar 20 cm³. Wir haben äquimolekulare Mischungen bei Konzentrationen von 2 und 3 m und Temperaturen von 20° C, 21° C, 22° C, 24° C und 30° C untersucht. Zum Zwecke einer besseren Nachprüfung der Eregbnisse und zum Vergleich mit den in den vorhergehenden Arbeiten erhaltenen und veröffentlichten Resultaten[3]), haben wir auch die Kurve der experimentell bestimmten Brechungsindices, gegenüber den berechneten (Δ_N), gleichzeitig mit der der spezifischen Refraktionen (Δ_R) bestimmt. Die beiden Abweichungen sind also genau unter denselben experimentellen Bedingungen der Konzentration, Temperatur usw. bestimmt worden. So können wir im folgenden sämtliche Bestimmungen sowie die entsprechenden Abweichungskurven Δ_N und Δ_R nebeneinander stellen. Alle Messungen sind für die *d*-Linie des Heliums vorgenommen worden ($\lambda = 5870$ Å). Die nachstehende Tabelle gibt die für Wasser bei den verschiedenen in Frage kommenden Temperaturen erhaltenen Konstanten an.

H_2O. Kohlrausch.

D_4^t	$N_{He}^{t°}$	$t°$ C
0·99703	1·33263	20
0·99682	1·33259	21
0·99660	1·33248	22
0·99612	1·33225	24
0·99447	1·33161	30

[1]) Spacu, G. und Popper, E., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 460; (B) **30** (1935) 113. [2]) Job, P., Ann. Chim. (10) **9** (1928) 113. [3]) loc. cit.

Die weiteren Tabellen der Ergebnisse für die Lösungen der einfachen Salze, enthalten in den verschiedenen Spalten:

C_g % = die Konzentration der Lösung pro 100 g Lösung.
$d_4^{t°}$ = die Dichte bei $t°$ C bezogen auf die Luftleere.
$n_{He}^{t°}$ = der Brechungsindex für Heliumlicht.
R_{sp} = die spezifische Refraktion.
RM = die Molekularrefraktion.

Die die gemischten Lösungen betreffenden Tabellen enthalten außerdem noch folgende Zusatzspalten:

Kolonne I = die Volumenverhältnisse, nach der die Mischungen bereitet waren.
,, VI = die nach der Mischungsregel berechneten spezifischen Refraktionen.
,, VII = die entstandenen Abweichungen (Δ_R).
,, VIII und IX = den prozentualen Gehalt der Lösung, für jeden Bestandteil der Mischung.
,, X = die entstandenen Abweichungen (Δ_N).

In den graphischen Darstellungen sind die Abweichungskurven der spezifischen Refraktion mit Δ_R und diejenigen der Brechungsindices mit Δ_N bezeichnet.

I. Die Untersuchung des Systems $MgCl_2 + CaCl_2$ bei $T = 20°$ C.

Tabelle 1.
Die experimentellen Ergebnisse für $CaCl_2$ (MG = 110·99) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
33·113	1·31322	1·42043	0·16666	18·498
27·728	1·25538	1·40481	0·16727	18·566
22·500	1·20038	1·38957	0·16775	18·619
22·187	1·19810	1·38900	0·16778	18·622
16·640	1·14372	1·37388	0·16841	18·692
11·112	1·09271	1·35957	0·16897	18·754
5·542	1·04456	1·34594	0·16950	18·813

Tabelle 2.
Die experimentellen Ergebnisse für $MgCl_2$ (MG = 95·24) in Wasser.

C_g %	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	R_{sp}	RM
27·754	1·25214	1·40791	0·17389	16·561
23·816	1·21209	1·39634	0·17451	16·621
19·760	1·17201	1·38451	0·17486	16·654
19·037	1·16594	1·38278	0·17493	16·660
14·283	1·12156	1·36963	0·17531	16·696
9·516	1·07926	1·35705	0·17570	16·734
4·748	1·03822	1·34474	0·17610	16·772

Tabelle 3. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von $MgCl_2$. 19·76% + $CaCl_2$ 22·50% (2 m). $T = 20°$ C.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$MgCl_2 + CaCl_2$ cm³	C_g %	$n^{20°}_{He}$	$d^{20°}_4$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	$\Delta_R \cdot 10^{-5}$	C'_g %	C''_g %	$\Delta_N \cdot 10^{-5}$
7 + 13	21·557	1·38785	1·19034	0·17023	0·17081	58	7·986	15·824	430
8 + 12	21·419	1·38762	1·18899	0·17055	0·17120	65	9·020	14·780	443
9 + 11	21·284	1·38735	1·18756	0·17086	0·17157	71	10·030	13·711	456
10 + 10	21·147	1·38708	1·18615	0·17117	0·17194	77	11·026	12·616	469
11 + 9	21·010	1·38683	1·18469	0·17157	0·17230	73	11·980	11·494	450
12 + 8	20·872	1·38657	1·18324	0·17194	0·17263	69	12·922	10·344	431
13 + 7	20·764	1·38632	1·18187	0·17232	0·17297	65	13·875	9·168	415

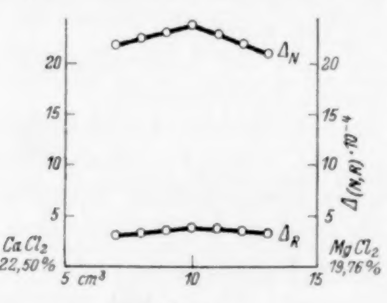


Fig. 1.

Die Abweichungswerte der spezifischen Refraktionen, die dieser äquimolekularen Mischung bei der Temperatur von 20° C entsprechen, liegen auf zwei Geraden, die sich in einem Punkte treffen, deswegen haben wir nach den Ergebnissen unserer vorherigen Arbeiten keinerlei Bildung von Verbindungen höherer Ordnung. Wie aus der obenstehenden graphischen Darstellung zu ersehen ist, liegen auch die Abweichungswerte der Brechungsindices, die, wie schon gesagt, gleichzeitig mit denen der spezifischen Refraktionen bestimmt wurden, auf zwei Geraden und zeigen dadurch ebenfalls an, daß keine Bildung von Verbindungen höherer Ordnung in der Lösung stattfindet.

Ein Vergleich der absoluten Werte der Abweichungen Δ_N mit den experimentell gefundenen für die äquimolekulare Mischung von der gleichen Konzentration, von 2 *m*, aus der vorherigen erwähnten Arbeit zeigt, daß sie nahe beieinander stehen. Der größte Wert der Abweichung ist dort $416 \cdot 10^{-5}$ und hier $469 \cdot 10^{-5}$. Die Werte der jetzigen Untersuchungen sind genauer, weil das konstante Volumen der verschiedenen Mischungsverhältnisse der Lösungen größer ist (20 cm³).

II. Die Untersuchung des Systems $MgCl_2 + CaCl_2$ bei $T = 21°$ C.

Tabelle 4. Die experimentellen Ergebnisse für $CaCl_2$ in Wasser.

C_g%	$d_4^{21°}$	$n_{He}^{21°}$	R_{sp}	RM
22·200	1·19722	1·38867	0·16771	18·614
17·992	1·15593	1·37725	0·16820	18·668
14·927	1·12696	1·36916	0·16852	18·704
12·096	1·10101	1·36188	0·16880	18·735
9·977	1·08288	1·35684	0·16903	18·761
8·061	1·06607	1·35206	0·16925	18·785

Tabelle 5. Die experimentellen Ergebnisse für $MgCl_2$ in Wasser.

C_g%	$d_4^{21°}$	$n_{He}^{21°}$	R_{sp}	RM
19·150	1·16620	1·38283	0·17491	16·658
16·177	1·13837	1·37462	0·17521	16·687
13·471	1·11376	1·36732	0·17538	16·703
11·022	1·09180	1·36078	0·17560	16·724
8·482	1·06996	1·35428	0·17578	16·741
5·993	1·04834	1·34779	0·17600	16·762

Tabelle 6. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung $MgCl_2$ 19·15% + $CaCl_2$ 22·20% (2 m). $T = 21°$ C.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$MgCl_2 + CaCl_2$ cm³	C_g %	$n_{He}^{21°}$	$d_4^{21°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	Δ_R $\cdot 10^{-5}$	C'_g %	C''_g %	Δ_N $\cdot 10^{-5}$
7 + 13	21·151	1·38666	1·18640	0·16999	0·17074	75	7·712	15·589	393
8 + 12	20·999	1·38635	1·18493	0·17023	0·17114	91	8·713	14·557	403
9 + 11	20·847	1·38602	1·18337	0·17049	0·17152	103	9·691	13·501	409
10 + 10	20·695	1·38576	1·18194	0·17084	0·17190	106 Max.	10·647	12·419	412 Max.
11 + 9	20·542	1·38548	1·18038	0·17122	0·17226	104	11·582	11·312	411
12 + 8	20·389	1·38519	1·17880	0·17163	0·17261	98	12·496	10·107	390
13 + 7	20·234	1·38491	1·17721	0·17205	0·17295	90	13·291	9·015	370

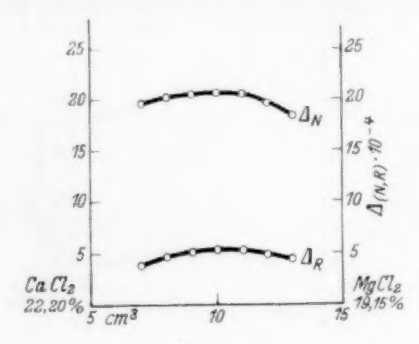


Fig. 2.

III. Die Untersuchung des Systems $MgCl_2 + CaCl_2$ bei $T = 22°$ C.

Tabelle 7. Die experimentellen Ergebnisse für $CaCl_2$ in Wasser.

C_g %	$d_4^{22°}$	$n_{He}^{22°}$	R_{sp}	RM
22·005	1·19600	1·38837	0·16773	18·616
17·205	1·14904	1·37537	0·16833	18·683
14·987	1·12825	1·36958	0·16856	18·708
12·556	1·10600	1·36333	0·16880	18·735
7·985	1·06506	1·35173	0·16920	18·779

Tabelle 8. Die experimentellen Ergebnisse für $MgCl_2$ in Wasser.

C_g %	$d_4^{22°}$	$n_{He}^{22°}$	R_{sp}	RM
19·000	1·16483	1·38244	0·17500	16·667
16·216	1·13905	1·37482	0·17520	16·686
12·982	1·10956	1·36606	0·17542	16·707
8·979	1·07417	1·35551	0·17574	16·737
5·984	1·04807	1·34767	0·17597	16·759

Tabelle 9. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von $MgCl_2$ 19% + $CaCl_2$ 22% (2 m). $T = 22°$ C.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$MgCl_2 + CaCl_2$ cm³	C_g %	$n_{He}^{22°}$	$d_4^{22°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	$\Delta_R \cdot 10^{-5}$	C'_g %	C''_g %	$\Delta_N \cdot 10^{-5}$
7 + 13	20·972	1·38634	1·18514	0·17006	0·17081	75	7·639	15·444	388
8 + 12	20·822	1·38605	1·18378	0·17026	0·17116	90	8·632	14·421	411
9 + 11	20·672	1·38576	1·18233	0·17055	0·17155	100	9·602	13·373	416
10 + 10	20·523	1·38545	1·18075	0·17088	0·17192	104 Max.	10·551	12·301	419 Max.
11 + 9	20·372	1·38518	1·17926	0·17126	0·17228	102	11·479	11·203	414
12 + 8	20·221	1·38491	1·17828	0·17164	0·17262	98	12·387	10·079	400
13 + 7	20·070	1·38458	1·17602	0·17207	0·17295	88	13·276	8·927	371

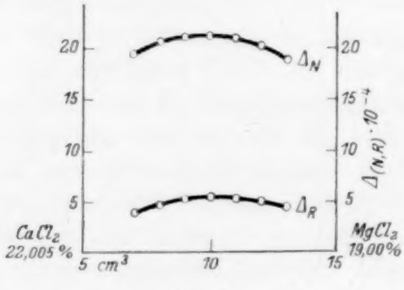


Fig. 3.

IV. Die Untersuchung des Systems $MgCl_2 + CaCl_2$ bei $T = 24°$ C.

Tabelle 10. Die experimentellen Ergebnisse für $CaCl_2$ in Wasser.

C_g %	$d_4^{24°}$	$n_{He}^{24°}$	R_{sp}	RM
34·128	1·31964	1·42160	0·16647	18·477
27·774	1·25400	1·40430	0·16715	18·552
22·230	1·19826	1·38895	0·16770	18·613
22·208	1·19757	1·38875	0·16778	18·620
16·615	1·14252	1·37344	0·16842	18·693
11·106	1·09209	1·35928	0·16889	18·745
11·000	1·09095	1·35895	0·16892	18·748
5·533	1·04370	1·34558	0·16938	18·799

Tabelle 11. Die experimentellen Ergebnisse für $MgCl_2$ in Wasser.

C_g %	$d_4^{24°}$	$n_{He}^{24°}$	R_{sp}	RM
28·367	1·25725	1·40936	0·17396	16·568
28·009	1·25390	1·40836	0·17401	16·573
23·839	1·21084	1·39589	0·17463	16·632
19·675	1·17094	1·38416	0·17493	16·660
19·620	1·17059	1·38407	0·17495	16·663
14·285	1·12066	1·36927	0·17537	16·702
9·529	1·07851	1·35675	0·17579	16·742
4·690	1·03698	1·34428	0·17616	16·777

Tabelle 12. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von $MgCl_2$ 19·62% + $CaCl_2$ 22·23% (2 m). $T = 24°$ C.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$MgCl_2 + CaCl_2$ cm³	C_g %	$n_{He}^{24°}$	$d_4^{24°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	$\Delta_R \cdot 10^{-5}$	C'_g %	C''_g %	$\Delta_N \cdot 10^{-5}$
7 + 13	21·330	1·38733	1·18877	0·17003	0·17078	75	7·916	15·624	402
8 + 12	21·201	1·38705	1·18744	0·17027	0·17119	92	8·942	14·592	420
9 + 11	21·070	1·38684	1·18623	0·17055	0·17158	103	9·944	13·534	431
10 + 10	20·940	1·38661	1·18492	0·17087	0·17195	108 Max.	10·924	12·452	434 Max.
11 + 9	20·809	1·38633	1·18337	0·17129	0·17232	103	11·881	11·344	431
12 + 8	20·679	1·38612	1·18200	0·17172	0·17266	94	12·817	10·207	413
13 + 7	20·547	1·38586	1·18047	0·17217	0·17300	83	13·733	9·043	390

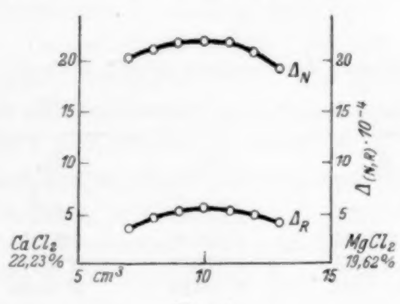


Fig. 4.

Tabelle 13. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von $MgCl_2$ 28·367% + $CaCl_2$ 34·128% (3 m). $T = 24°$ C.

I $MgCl_2 + CaCl_2$ cm³	II C_g %	III $n_{He}^{24°}$	IV $d_4^{24°}$	V R_{sp} exp.	VI R_{sp} ber.	VII $\Delta_R \cdot 10^{-5}$	VIII C'_g %	IX C''_g %	X $\Delta_N \cdot 10^{-5}$
12 + 18	31·891	1·41668	1·29521	0·16879	0·17030	151	13·925	23·456	1162
13 + 17	31·699	1·41626	1·29313	0·16901	0·17060	159	14·897	22·425	1187
14 + 16	31·509	1·41586	1·29108	0·16925	0·17089	164	15·851	21·368	1194
15 + 15	31·317	1·41546	1·28898	0·16951	0·17118	167	16·772	20·285	1199
						Max.			Max.
16 + 14	31·125	1·41504	1·28679	0·16979	0·17144	165	17·675	19·174	1185
17 + 13	30·932	1·41463	1·28462	0·17009	0·17171	162	18·556	18·033	1160
18 + 12	30·738	1·41424	1·28252	0·17038	0·17195	157	19·417	16·864	1127
19 + 11	30·545	1·41385	1·28040	0·17067	0·17219	152	20·258	15·664	1069
20 + 10	30·350	1·41344	1·27819	0·17100	0·17244	144	21·080	14·431	1020
21 + 9	30·155	1·41306	1·27609	0·17132	0·17267	135	21·883	13·165	967
22 + 8	29·958	1·41266	1·27392	0·17164	0·17289	125	22·668	11·863	879

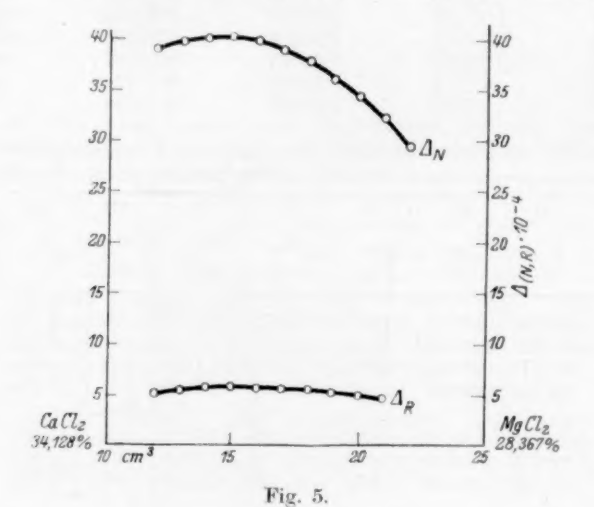


Fig. 5.

V. Die Untersuchung des Systems $MgCl_2 + CaCl_2$ bei $T = 30°$ C.

Tabelle 14. Die experimentellen Ergebnisse für $CaCl_2$ in Wasser.

C_g %	$d_4^{30°}$	$n_{He}^{30°}$	R_{sp}	RM
22·286	1·19774	1·38868	0·16772	18·616
18·962	1·16478	1·37957	0·16816	18·664
16·500	1·14097	1·37293	0·16845	18·696
14·017	1·11800	1·36650	0·16868	18·722
11·087	1·09102	1·35886	0·16889	18·745

Tabelle 15. Die experimentellen Ergebnisse für $MgCl_2$ in Wasser.

C_g %	$d_4^{30°}$	$n_{He}^{30°}$	R_{sp}	RM
19·850	1·17048	1·38398	0·17530	16·696
17·463	1·14806	1·37736	0·17552	16·716
14·250	1·11898	1·36875	0·17578	16·742
11·994	1·09848	1·36261	0·17595	16·757
9·524	1·07693	1·35619	0·17620	16·782

Tabelle 16. Die experimentellen Ergebnisse für die äquimolekulare Mischung von $MgCl_2$ 19·85% + $CaCl_2$ 22·29% (2 m). $T = 30°$ C.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$MgCl_2 + CaCl_2$ cm³	C_g %	$n_{He}^{30°}$	$d_4^{30°}$	R_{sp} exp.	R_{sp} ber.	Δ_R · 10^{-5}	C'_g %	C''_g %	Δ_N · 10^{-5}
7 + 13	21·446	1·38713	1·18840	0·17018	0·17091	73	8·014	15·675	414
8 + 12	21·325	1·38688	1·18717	0·17042	0·17133	91	9·052	14·642	449
9 + 11	21·204	1·38670	1·18605	0·17070	0·17173	103	10·066	13·582	460
10 + 10	21·082	1·38644	1·18465	0·17105	0·17212	107 Max.	11·057	12·497	466 Max.
11 + 9	20·960	1·38619	1·18320	0·17146	0·17250	104	12·026	11·386	459
12 + 8	20·838	1·38594	1·18172	0·17191	0·17287	96	12·972	10·247	445
13 + 7	20·715	1·38567	1·18014	0·17238	0·17322	84	13·899	9·079	410

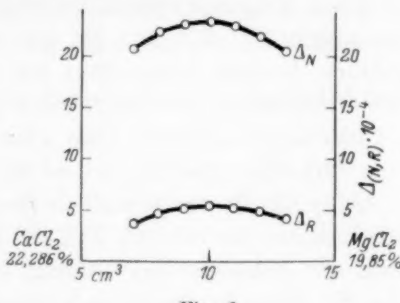


Fig. 6.

Alle Abweichungskurven, entsprechend den äquimolekularen Mischungen bei den Temperaturen von 21°, 22°, 24° und 30° C, zeigen ein Maximum für das Verhältnis 10 cm³ $MgCl_2$: 10 cm³ $CaCl_2$, also beim Molekularverhältnis 1 mol. $MgCl_2$: 1 mol. $CaCl_2$. Der Verlauf dieser Kurven ist ganz verschieden von der bei 20° C; da sie gekrümmt und nicht linear sind, führen sie zur Bildung und Existenz einer Verbindung höherer Ordnung in Lösung.

Die in denselben Konzentrations- und Temperaturbedingungen erhaltenen Werte des Brechungsindices (Δ_N) führen zur Existenz derselben Verbindung.

Um den Einfluß von möglichst vielen Faktoren auf die Bildung und Existenz der Verbindung höherer Ordnung in Lösung verfolgen zu können, haben wir für die Temperatur von 24° C noch eine weitere äquimolekulare Mischung untersucht, aber bei höherer Konzentration und zwar: 3 *m*, wobei das Volumen der Mischungen ebenfalls von 20 cm³ auf 30 cm³ erhöht wurde.

Die Abweichungswerte, sowohl der spezifischen Refraktionen (Δ_R) als auch der Brechungsindices (Δ_N), liegen auch für diesen Fall auf einer Kurve mit einem Maximum, das dem Verhältnis 15 cm³ $MgCl_2$: 15 cm³ $CaCl_2$, also wieder dem Molekularverhältnis: 1 mol. $MgCl_2$: 1 mol. $CaCl_2$ entspricht.

Schlußfolgerung.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Bildung und Existenz einer anderen Verbindung als Tachydrit mit Hilfe der Bestimmungen der spezifischen Refraktionen und der Brechungsindices im Rahmen des Prinzips der stetigen Veränderung von Job bewiesen.

Die durchgeführten Mischungen der Bestandteillösungen waren alle äquimolekular bei den Konzentrationen 2 *m* und 3 *m* und bei den verschiedenen Temperaturen 20°, 21°, 22°, 24° und 30° C untersucht.

Die so durchgeführte Untersuchung führt uns zu dem sicheren Ergebnis, daß bei der Temperatur von 20° C keine Bildung von Verbindungen höherer Ordnung stattfindet. Dies wird angezeigt durch die Tatsache, daß die Abweichungswerte sowohl für die spezifischen Refraktionen als auch für die Brechungsindices linearer Natur sind.

Alle übrigen Mischungen, die bei 21°, 22°, 24° und 30° C untersucht wurden, führen zur Annahme der Bildung einer Verbindung höherer Ordnung, da die Abweichungswerte der spezifischen Refraktionen und der Brechungsindices auf Kurven liegen, die alle ein Maximum für das Molekularverhältnis 1 mol. $MgCl_2$:1 mol. $CaCl_2$ anzeigen.

Alle Versuche also, um in diesen wässerigen homogenen Lösungen eine Verbindung höherer Ordnung gleich dem Tachydrit zu beweisen, blieben erfolglos. In allen diesen Fällen zeigt das Maximum die Bildung und Existenz nur einer Verbindung für das Molekularverhältnis 1 mol. $MgCl_2$:1 mol. $CaCl_2$ und nicht 2 mol. $MgCl_2$:1 mol. $CaCl_2$, wie es der Zusammensetzung des Tachydrits entsprechen müßte, obgleich wir alle Faktoren, von denen die Bildung der Verbindung abhängig ist, variiert haben, nämlich: Temperatur, Konzentration

und das Volumen, bei welchem die Mischungen der beiden Bestandteillösungen durchgeführt wurden.

Die erhaltenen Maxima entsprechen jedoch in allen Fällen immer demselben Molekularverhältnis von 1 mol. $MgCl_2$: 1 mol. $CaCl_2$, das einer bis jetzt unbekannten Verbindung höherer Ordnung entspricht, mit der wahrscheinlichen Formel:

$$[CaCl_4][Mg(H_2O)_n]$$

unter der Annahme, daß dem Tachydrit die nach H. JUNG[1]) angegebene Formel:

$$[CaCl_6][Mg(H_2O)_6]_2$$

zukommt.

Diese Ergebnisse beweisen jetzt in unbestrittener Weise die Brauchbarkeit unserer refraktometrischen Methode zur Untersuchung der Bildung und Existenz von Verbindungen höherer Ordnung in homogenen Lösungen, und das steht in vollem Einklang mit unseren früheren Beobachtungen und deren Deutung.

Die Bildung und Beständigkeit der Verbindung höherer Ordnung

$$[CaCl_4][Mg(H_2O)_n]$$

in homogenen Lösungen scheint also von einer bestimmten Temperatur abhängig zu sein, die durch unsere Methode gut illustriert wird.

[1]) JUNG, H., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A (1928) 182.

Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasserstoffatomen und Sauerstoffmolekeln.

Von

G. Kornfeld.

(Eingegangen am 15. 12. 36.)

Bodenstein und Schenk haben gegen die Marshallsche Deutung der Bildung von H_2O_2 nach $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ eingewandt, daß bei der Chlorknallgasreaktion das hierbei entstehende H-Atom die Kette fortsetzen müsse. Es wird gezeigt, daß die Umsetzungen des H_2O_2 zwei Ketten im Chlorknallgas abbrechen und damit der Einwand entfällt.

Die Chlorknallgaskette wird bei Anwesenheit von Sauerstoff durch die Reaktion $H + O_2 (+M) = HO_2 (+M^*)$ abgebrochen. HO_2 seinerseits gibt mit Wasserstoff Wasserstoffsuperoxyd, dessen Nachweis in der Chlorknallgasreaktion Norrish[1]) erbracht hat, während es aus Wasserstoff und Sauerstoff photochemisch durch Sensibilisierung mit Quecksilberdampf von Taylor, Marshall, Bates und Mitarbeitern[2]) sowie von Frankenburger und Klinckhardt[3]) in präparativem Maßstabe gewonnen wurde.

Über den Reaktionsweg, der von HO_2 zu H_2O_2 führt, gehen die Ansichten dieser beiden Gruppen von Forschern völlig auseinander. Die Erstgenannten nehmen eine Kette an (Marshallsche Kette)

$$\left.\begin{array}{r} H + O_2 + M = HO_2 + M^* \\ HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H \end{array}\right\} \text{ Kette}$$

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \quad \text{Kettenabbruch.}$$

Die Letzteren rechnen, ohne Kette, mit

$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH$$
$$2\,OH + M = H_2O_2 + M^*$$

Die Ermittlungen der Quantenausbeute sind mit beiden Vorstellungen verträglich. Für die Marshallsche Kette und gegen die kettenlose Folge spricht die Tatsache, daß es Bates und Mitarbeitern

1) Norrish, R. G. N., Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 461. 2) Taylor, H. S., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2840. Marshall, J. physic. Chem. **30** (1926) 1078. J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2763; **54** (1932) 4460. Bates und Taylor, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2438. Bates und Salley, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 110, 426. Bates, J. chem. Physics **1** (1933) 455. 3) Frankenburger und Klinckhardt, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 421.

gelang, eine Wasserstoffsuperoxydlösung von um 90% herzustellen, während die kettenlose Folge mit 2 H_2O auf 1 H_2O_2 höchstens eine solche von 49 Gewichtsproz. zuläßt, wie sie FRANKENBURGER und KLINCKHARDT erhielten.

Gegen die MARSHALLsche Kette haben BODENSTEIN und SCHENK[1]) eingewandt, daß dieser Weg der Wasserstoffsuperoxydbildung, der das zunächst vom Sauerstoffmolekül verbrauchte H-Atom regeneriert, ja keine Kette im Chlorknallgas abbricht, und daher hier, wo der Kettenabbruch durch O_2 eine feststehende Tatsache ist, und dann natürlich auch allgemein, nicht in Frage kommen kann.

Dieser Einwand verliert nun seine Berechtigung, wenn man die weiteren Schicksale des H_2O_2 im reagierenden Chlorknallgas ins Auge faßt. Denn das H_2O_2 bricht nun seinerseits zwei Ketten des letzteren ab und übernimmt damit die gleiche Funktion, wie sie die Bildung von HO_2 und seine Umsetzung mit Cl_2 oder HCl ausüben. Bei der Bildung von H_2O_2 kann daher unbedenklich eine Fortsetzung der Chlorknallgaskette angenommen werden, das Bedenken gegen die MARSHALLsche Kette der H_2O_2-Bildung entfällt damit.

Die folgenden Gleichungen — die in Analogie zu der Darstellung von BODENSTEIN und SCHENK[2]) aufgestellt sind — lassen das erkennen.

	Reihe I	Reihe II	Reihe III
	$H+O_2+M=HO_2+M^*$	$H+O_2+M=HO_2+M^*$	$H+O_2+M=HO_2+M^*$
1	$HO_2+H_2=H_2O_2+H$	$HO_2+Cl_2=HCl+ClO_2$	$HO_2+HCl=H_2O+ClO$
2a	$H_2O_2+H=H_2O+OH$	$ClO_2+H=HCl+O_2$	$ClO+H=HCl+O$
2b	$H_2O_2+Cl=H_2O+ClO$	$ClO_2+Cl=Cl_2+O_2$	$ClO+Cl=Cl_2+O$
2c	$OH+Cl=HCl+O$		
2d	$ClO+Cl=Cl_2+O$		
3	$O+2\,HCl=H_2O+Cl_2$		$O+2\,HCl=H_2O+Cl_2$

Die drei Gleichungen der Reihen a und b gelten alternativ, für H_2O_2 sind beide als gut verlaufend nachgewiesen, a durch eine Untersuchung von GEIB[3]), b durch Beobachtungen von HAMANN, die bei BODENSTEIN und SCHENK[4]) zitiert sind. Für Reihe I bilden dann die Reaktionen 2a oder b und 2c oder d die zwei Kettenabbrüche, für II und III die Bildung von HO_2 und die Reaktionen 2a oder b.

[1]) BODENSTEIN, M. und SCHENK, P. W., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420.

[2]) BODENSTEIN und SCHENK, loc. cit., S. 431.

[3]) GEIB, K. H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 161.

[4]) BODENSTEIN und SCHENK, loc. cit., S. 440.

Es kann übrigens auch Reihe III als über H_2O_2 verlaufend formuliert werden: $1: HO_2 + HCl = H_2O_2 + Cl$. Auch hier würde dann die Bildung von H_2O_2 keine Kette abbrechen, dagegen das gebildete H_2O_2, wie bei Reihe I, zwei. Ob diese Formulierung Vorteile hat — thermodynamisch möglich ist sie durchaus — soll hier nicht erörtert werden.

Infolge dieser Beseitigung des Einwandes gegen die MARSHALLsche Kette der Wasserstoffsuperoxydbildung bestehen Bedenken gegen sie nicht mehr. Daß die Versuche von FRANKENBURGER und KLINCKHARDT erhebliche Mengen Wasser neben Wasserstoffsuperoxyd ergeben haben, kann — worauf schon BATES hingewiesen hat — sehr wohl auf freiwilligen Zerfall des letzteren zurückgeführt werden, oder auf die Zerstörung des H_2O_2 durch H-Atome. Die hohen Konzentrationen, die BATES erhielt, sind dagegen mit der kettenlosen Formulierung des Prozesses nicht verträglich. Es spricht daher Alles für die Realität der MARSHALLschen Kette.

Der American Association of University Women sei hier noch für die Verleihung des International Fellowship 1935/36 herzlich gedankt.

Wien, I. Chemisches Institut der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 36. 1200.

Die Molekularstruktur einiger anorganischer Fluoride nach Elektronenbeugungsversuchen.

Von

H. Braune und **P. Pinnow.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 12. 36.)

Für einige anorganische Fluoride wurden nach der Elektronenbeugungsmethode Struktur und Atomkernabstände bestimmt.

Im Gegensatz zu den Hexafluoriden der Schwefelgruppe haben UF_6, WF_6 und wahrscheinlich auch MoF_6 keine regulär-oktaedrische Struktur. Die Interferenzaufnahmen ließen sich am besten mit der Annahme einer rhombischen Symmetrie vereinigen. SiF_4 besitzt tetraedrische Struktur. Die PF_5-Aufnahmen führen zu einem symmetrischen Modell. Für JF_5 läßt sich nur sagen, daß alle $J-F$-Abstände gleich sind. BF_3 besitzt ebene Konfiguration. Da die Abstände Zentralatom—Halogen nach den vorliegenden Erfahrungen in einfacher Beziehung zu der Summe der entsprechenden Ionenradien stehen, läßt sich aus dem Abstand $J-F$ im JF_5 der Radius des J^{+5}-Ions berechnen.

Vor einiger Zeit haben Braune und Knoke[1]) und etwa gleichzeitig Brockway und Pauling[2]) die Molekülstruktur der Hexafluoride von Schwefel, Selen und Tellur nach der Methode der Elektronenbeugung untersucht und regulär oktaedrische Anordnung der Fluoratome um das Zentralatom gefunden. Es interessierte nun, auch die Struktur der entsprechenden Fluoride der Nebengruppe der 6. Gruppe des periodischen Systems zu ermitteln. Im Anschluß daran wurden noch Siliciumtetrafluorid, Phosphorpentafluorid, Jodpentafluorid und Bortrifluorid untersucht. Dabei beanspruchen das PF_5 und JF_5 besonderes Interesse als Beispiele von Verbindungen vom Typus XY_5, von dem bisher kein Vertreter interferometrisch gemessen war.

Die Apparatur und Aufnahmetechnik war im wesentlichen dieselbe wie in der oben erwähnten Arbeit. Da die Substanzen teilweise Glas merkbar angreifen, bestand das Vorratsgefäß für die Substanz, Hahn und Düse für den Dampfstrahl aus Quarz, nur bei JF_5, das auch Quarz angreift, aus Kupfer. Der Hahn wurde mit Apiezonfett geschmiert, das sich als indifferent erwies.

[1]) Braune und Knoke, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 297. [2]) Brockway und Pauling, Proc. Nat. Acad. Washington **19** (1933) 68.

1. Uranhexafluorid. — Reine Präparate sowohl von UF_6, wie auch von WF_6 und MoF_6 wurden uns von den Herren Prof. W. Klemm und P. Henkel zur Verfügung gestellt, denen wir auch an dieser Stelle für ihre Liebenswürdigkeit danken.

Das UF_6 lag in Form schwach gelblich gefärbter, mit wohlausgebildeten Flächen versehener Kristalle von etwa 0·5 bis 1 mm Kantenlänge vor. UF_6 sublimiert ohne zu schmelzen und hat bei 56° C einen Dampfdruck von 760 mm[1]). Es erwies sich, daß eine für die Beugungsaufnahme genügende Substanzmenge durch die Düse strömte, wenn man das Vorratsgefäß auf Temperaturen zwischen 5° und 15° C brachte. Zur Auswertung kamen 19 Aufnahmen, die je nach der Güte vier bis sechs vermeßbare Maxima zeigten. Tabelle 1 enthält die Werte von $\sin \frac{\vartheta/2}{\lambda}$ für die Maxima. Die angegebenen Zahlen sind die Mittelwerte aus sämtlichen Aufnahmen, im allgemeinen liegen ihnen also 19 Einzelwerte zugrunde, nur beim 5. und 6. Maximum 17 bzw. 11 Einzelwerte.

Tabelle 1. UF_6.

	$\sin \frac{\vartheta/2}{\lambda}$
1. Maximum	0·293
2. ,,	0·572
3. ,,	0·775
4. ,,	0·950
5. ,,	1·193
6. ,,	1·447

Bei Annahme der Oktaederstruktur würde die Streuformel lauten:

$$I/k = 12\,\psi_U\,\psi_F\,\frac{\sin x}{x} + 24\,\psi_F^2\,\frac{\sin\sqrt{2}\,x}{\sqrt{2}\,x} + 6\,\psi_F^2\,\frac{\sin 2\,x}{2\,x} + \psi_U^2 + 6\,\psi_F^2\,.$$

Wegen der im Vergleich zum Fluor hohen Ordnungszahl des Urans überwiegt der Einfluß des ersten Gliedes bei weitem den der übrigen Glieder, so daß die Streukurve fast genau einer einfachen $\sin x/x$-Kurve entspricht. Die Lage der Maxima weicht um höchstens 1%, d. h. nicht mehr als den Beobachtungsfehlern entspricht, von einer $\sin x/x$-Funktion ab. Diese verlangt vom 2. Maximum ab praktisch gleiche Abstände der Maxima, während die Aufnahmen einen merklich komplizierteren Intensitätsverlauf aufweisen; z. B. ist der Abstand zwischen dem 3. und 4. Maximum wesentlich kleiner als

[1]) Ruff und Heinzelmann, Z. anorg. allg. Chem. **72** (1911) 63.

zwischen dem 4. und 5. Damit steht im Einklang, daß die l-Werte, die sich mit der Oktaederstreuformel aus den x-Werten der Maxima berechnen, keineswegs innerhalb der Beobachtungsfehler identisch sind (siehe Tabelle 2). Der Unterschied zwischen den aus dem 2. und 4. Maximum berechneten l-Werten beträgt 14%.

Tabelle 2. UF_6. Oktaedermodell.

1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.	6. Max.
x = 7·68	14·12	20·15	26·80	32·76	39·27
l = 2·08	1·96	2·07	2·24	2·19	2·16

Es liegt nahe, das Modell in der Weise zu modifizieren, daß man die Gleichheit der sechs $U-F$-Abstände aufgibt, etwa so, daß die Abstände von vier in einer Ebene liegenden Fluoratomen vom zentralen U-Atom als gleich angenommen werden, während den beiden übrigen F-Atomen ein anderer Abstand zukommt. Damit gehen wir vom regulären Oktaeder zur Bipyramide tetragonaler Symmetrie über. Wir bezeichnen im folgenden den Abstand der Spitzen-F vom U-Atom mit l, den der anderen F-Atome mit $a \cdot l$ und charakterisieren ein solches Modell durch das Symbol $l : a : a$. Es bedeutet $a > 1$ ein gestauchtes, $a < 1$ ein gestrecktes Oktaeder. Das erste Glied der Oktaederstreuformel zerfällt jetzt in zwei Posten:

$$I/k = 4\,\psi_U\,\psi_F\,\frac{\sin x}{x} + 8\,\psi_U\,\psi_F\,\frac{\sin a x}{a x} + \cdots$$

In den von den $F-F$-Abständen herrührenden Gliedern müßte man ebenfalls der Verschiedenheit der $F-F$-Abstände Rechnung tragen. Wegen des sehr geringen Einflusses der $F-F$-Abstände auf die Lage der Maxima kann man zur Vereinfachung der Rechenarbeit auf ihre Berücksichtigung ganz verzichten. Eine noch bessere Annäherung erzielt man, wenn man aus der Oktaedergleichung die den $F-F$-Abständen entsprechenden Glieder unverändert übernimmt. In dieser Weise wurden eine Reihe von Modellen mit systematisch variiertem a berechnet. Die beste Übereinstimmung mit der Beobachtung lieferte ein Modell 1 : 1·17 : 1·17 (Tabelle 3).

Tabelle 3. UF_6. Modell: Quadratische Bipyramide. 1 : 1·17 : 1·17.

1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.	6. Max.
x = 6·91	12·61	17·33	22·25	27·80	33·40
l = (1·88)	1·76	1·77	1·86	1·85	1·84

Da allgemein die Erfahrung zeigt, daß sowohl die Ausmessung des 1. Maximums wegen der Kleinheit des Ringdurchmessers und der in der Nähe des Zentrums sehr starken Schwärzung mit großer Unsicherheit behaftet ist, wie auch die x-Werte der Streuformel infolge der Nichtberücksichtigung der Winkelabhängigkeit der ψ beim 1. Maximum merklich gefälscht sind, wurde im folgenden deshalb, auch bei den anderen untersuchten Substanzen, das 1. Maximum zur Beurteilung nicht herangezogen. Die Übereinstimmung der l-Werte ist wesentlich besser als beim Oktaedermodell, doch besteht immerhin noch ein Unterschied der l-Werte des 3. und 4. Maximums von 6%, der vielleicht noch etwas über die Beobachtungsfehler hinausgeht. Eine noch etwas bessere Übereinstimmung wurde erzielt bei Annahme einer rhombischen Doppelpyramide $1:a:b$ mit $a = 1{\cdot}12$, $b = 1{\cdot}22$.

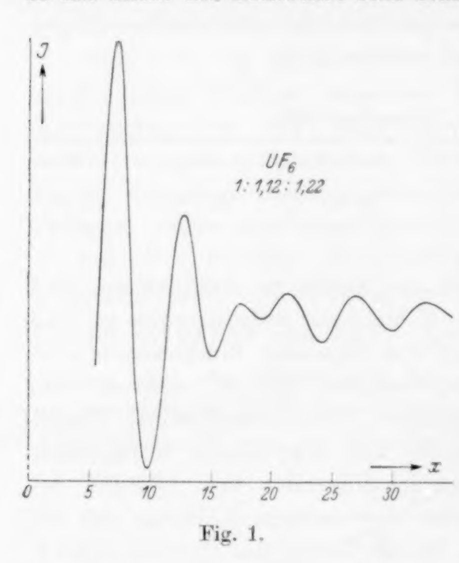


Fig. 1.

$$I/k = 4\,\psi_U\,\psi_F\left(\frac{\sin x}{x} + \frac{\sin 1{\cdot}12\,x}{1{\cdot}12\,x} + \frac{\sin 1{\cdot}22\,x}{1{\cdot}22\,x}\right)$$
$$+ 8\,\psi_F^2\left(\frac{\sin 1{\cdot}502\,x}{1{\cdot}502\,x} + \frac{\sin 1{\cdot}578\,x}{1{\cdot}578\,x} + \frac{\sin 1{\cdot}656\,x}{1{\cdot}656\,x}\right)$$
$$+ 2\,\psi_F^2\left(\frac{\sin 2\,x}{2\,x} + \frac{\sin 2{\cdot}24\,x}{2{\cdot}24\,x} + \frac{\sin 2{\cdot}44\,x}{2{\cdot}44\,x}\right) + \psi_U^2 + 6\,\psi_F^2.$$

Die danach berechnete Intensitätskurve siehe Fig. 1.

Dieses Modell wurde dann auch noch unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der ψ durchgerechnet[1]) (Tabelle 4).

Tabelle 4. UF_6. Modell: Rhombische Bipyramide. $1:1{\cdot}12:1{\cdot}22$.

	1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.	6. Max.
	1. Mit konstanten ψ:					
$x =$	6·96	12·66	17·45	21·40	26·98	32·70
$l =$	1·89	1·76	1·79	1·79	1·80	1·80

[1]) Wo im folgenden die Winkelabhängigkeit der ψ bei der Rechnung berücksichtigt wurde, sind die entsprechenden Werte stets mit $x_{\text{korr.}}$ und $l_{\text{korr.}}$ bezeichnet.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.	6. Max.
2. Mit winkelabhängigen ψ:					
$x_{korr.} = 6{\cdot}49$	12·56	17·40	21·17	26·83	32·60
$l_{korr.} = 1{\cdot}76$	1·75	1·79	1·77	1·79	1·79
$l_{korr.}$ (Mittel) = 1·78 Å.					

Die Differenz zwischen den extremsten l-Werten beträgt nun nur noch 2·3 %, liegt also nicht mehr oberhalb der Fehlergrenze der Messungen.

2. Wolframhexafluorid. WF_6 ist eine bei 2·5° C erstarrende und bei 19·5° siedende Flüssigkeit. Brauchbare Beugungsbilder, die bis zu vier vermeßbare Ringe zeigten, wurden erhalten, wenn das Vorratsgefäß auf etwa −15° gebracht wurde. Tabelle 5 gibt die $\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$-Werte der Maxima. Die angegebenen Zahlen sind Mittel aus sechs Aufnahmen, das 4. Maximum war jedoch nur auf zwei Aufnahmen mit Sicherheit meßbar.

Tabelle 5. WF_6.

	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$
1. Maximum	0·289
2. ,,	0·613
3. ,,	0·844
4. ,,	1·017

Die aus der Streuformel für das Oktaedermodell berechneten x-Werte der Maxima und die daraus erhaltenen l-Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6. WF_6. Modell Oktaeder.

1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.
x = 7·66	14·13	20·03	26·86
l = (2·11)	1·83	1·89	2·10

Auch hier gibt, wie man sieht, das Oktaedermodell die Beobachtungen schlecht wieder. Die Abweichung der aus dem 2. und 4. Maximum berechneten l-Werte beträgt 14 %. Die Durchrechnung quadratischer Modelle analog wie beim UF_6 ergab die beste Übereinstimmung für das Modell 1 : 1·16 : 1·16. Die für dieses Modell berechneten x-Werte der Maxima und die daraus folgenden l-Werte zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7. WF_6. Quadratisches Modell 1 : 1·16 : 1·16.

	1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.
x =	6·90	12·72	17·50	22·38
l =	(1·90)	1·65	1·65	1·75

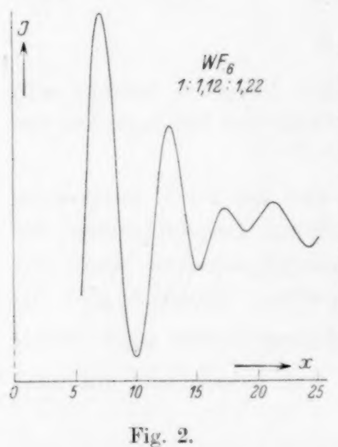


Fig. 2.

Die Abweichung zwischen 2. und 4. Maximum beträgt jetzt noch 6%. Auch hier läßt sich noch eine bessere Übereinstimmung mit einem rhombischen Modell erzielen. Am besten bewährte sich wie beim UF_6 das Achsenverhältnis 1 : 1·12 : 1·22. Intensitätskurve siehe Fig. 2.

Tabelle 8. WF_6. Rhombisches Modell 1 : 1·12 : 1·22 (berechnet mit Berücksichtigung der $F-F$-Abstände und der Winkelabhängigkeit der ψ).

	1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.
$x_{\text{korr.}}$ =	6·55	12·60	17 17	21·14
$l_{\text{korr.}}$ =	(1·80)	1·64	1·62	1·65 Å

$l_{\text{korr.}}$ (Mittel ohne 1. Maximum) = 1·64 Å.

3. Molybdänhexafluorid. MoF_6 ist eine farblose Flüssigkeit die bei 17° C erstarrt und bei 35° siedet. Die Aufnahmen wurden bei einer Temperatur des Vorratsgefäßes von etwa −5° gemacht.

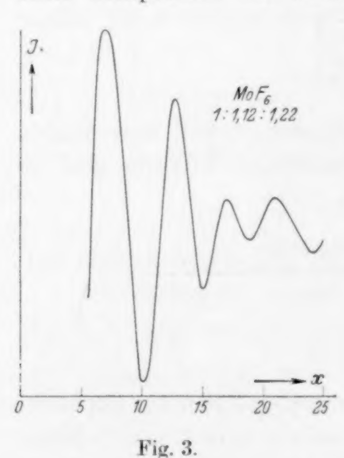


Fig. 3.

Es gelang nicht, mehr als drei vermeßbare Interferenzringe zu erhalten (Tabelle 9). Da die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge durch die Aufnahmen verbraucht war, ist es leider nicht möglich gewesen zu versuchen, ob bei einer Änderung der Bedingungen eine größere Zahl von Maxima erscheinen würde.

Tabelle 9. MoF_6.

	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$-Werte
1. Maximum	0·282
2. ,,	0·614
3. ,,	0·844

Es ist klar, daß eine Modelldiskussion unter diesen Umständen nicht möglich ist. Immerhin wurde das Oktaedermodell durchgerechnet. Der Unterschied der l-Werte aus dem 2. und 3. Maximum

liegt (Tabelle 10) nicht sicher außerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung. Aus Analogiegründen wird aber doch wahrscheinlich anzunehmen sein, daß auch MoF_6 keine reguläre Symmetrie besitzt. In dieser Vermutung wird man dadurch bestärkt, daß die Rechnung nach dem Oktaedermodell für WF_6 und MoF_6 l-Werte des 2. und 3. Maximums liefert, deren Differenz nach Größe und Vorzeichen für beide Stoffe gleich ist. Die Durchrechnung eines rhombischen Modells mit dem gleichen Achsenverhältnis wie bei UF_6 und WF_6 (Intensitätskurve siehe Fig. 3), liefert die in Tabelle 10 mit aufgeführten Werte.

Tabelle 10. MoF_6.

	Oktaedermodell (mit konstanten ϑ)		Rhombisches Modell 1 : 1·12 : 1·22 (mit winkelabhängigen ϑ)	
	x	l	$x_{korr.}$	$l_{korr.}$
1. Maximum	7·50	2·10	6·20	1·74
2. „	14·10	1·83	12·63	1·64
3. „	19·90	1·88	17·02	1·60

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Hexafluoride von U und W bestimmt, von Mo wahrscheinlich keine Oktaederstruktur besitzen. Ob quadratische oder rhombische Symmetrie vorliegt, soll nicht eindeutig entschieden werden; der beste Anschluß an die Beobachtungen läßt sich mit Hilfe eines rhombischen Modells erzielen.

Von Interesse ist die Frage, warum die Hexafluoride der Nebengruppe der 6. Gruppe einen anderen Bau aufweisen als die der Hauptgruppe. In dieser Hinsicht ist vielleicht der Hinweis von Interesse, daß die an der Bindung beteiligten Elektronen des Zentralatoms bei der Nebengruppe zum Unterschied von der Hauptgruppe nicht alle der gleichen Hauptquantenzahl angehören.

4. Siliciumtetrafluorid. Nachdem die Aufnahmen mit dieser Substanz gemacht und ausgewertet waren, stellten wir fest, daß uns eine Arbeit von Brockway und Wall[1]) entgangen war, die bereits SiF_4 untersucht hatten. Wir teilen unsere Ergebnisse trotzdem mit, weil aus der guten Übereinstimmung der von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Abstandswerte die Zuverlässigkeit der Methode hervorgeht. Es wurde ein uns von Herrn Professor

[1]) Brockway und Wall, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2373.

W. Fischer dankenswerterweise zur Verfügung gestelltes Präparat benutzt. Der Druck im Vorratsgefäß betrug zu Beginn der Aufnahmen 300 mm.

Ausgewertet wurden sechs Aufnahmen mit je fünf Maxima. Das erste ist zwar recht intensitätsschwach, jedoch besonders scharf. Das 4. „Maximum" ist wenig ausgeprägt und verwaschen, es entspricht eher einer Stufe im Abfall des 3. Maximum, so daß seine Ausmessung schwierig ist. In der Tabelle 11 sind die beobachteten $\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$ enthalten.

Tabelle 11. SiF_4.

	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$ (Br. u. W.)
1. Maximum	0·268	—
2. „	0·422	0·430
3. „	0·693	0·658
4. „	0·791	—
5. „	1·030	1·036

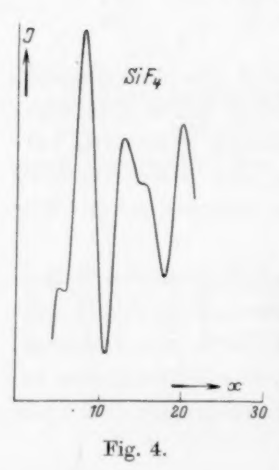


Fig. 4.

Nach Analogie mit CCl_4 läßt sich von vornherein vermuten, daß Tetraederstruktur vorliegt. Die nach der theoretischen Streuformel

$$I/k = 8\,\psi_{Si}\cdot\psi_F\cdot\frac{\sin x}{x} + 12\,\psi_F^2\cdot\frac{\sin\sqrt{8/3}\,x}{\sqrt{8/3}\,x} + \psi_{Si}^2 + 4\,\psi_F^2$$

berechnete Intensitätskurve (Fig. 4), paßt gut zu den charakteristischen Einzelheiten der Aufnahmen, sowohl was die Schärfe des schwachen 1. Maximums angeht, wie auch bezüglich der Verwaschenheit des 4. „Maximums". Die aus den Abszissenwerten der Maxima berechneten l-Werte (Tabelle 12) stimmen mit genügender Genauigkeit überein. Die extremste Differenz der korrigierten l-Werte beträgt 3·2%, die mittlere Abweichung vom Mittelwert 1%. Die Tetraederstruktur kann also als gesichert gelten bei einem Abstand $Si-F$ von 1·55 Å. Brockway und Wall finden ebenfalls Tetraederstruktur. Das kleine 1. Maximum ist anscheinend auf ihren Aufnahmen nicht zu sehen, ferner haben sie die von uns als 4. Maximum bezeichnete Stufe im Abfall hinter dem 3. Maximum nicht ausgemessen, dagegen zwei weiter außenliegende von uns nicht beobachtete Maxima.

Tabelle 12. SiF_4. Tetraedermodell, korrigierte Werte.

	1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.
$x_{\text{korr.}} =$	5·40	8·13	12·90	15·42	20·15
$l_{\text{korr.}} =$	1·60	1·53	1·58	1·55	1·56

Mittel (ohne 1. Maximum) $l = 1{\cdot}55$ Å.

Brockway und Wall geben an: $l = 1{\cdot}54$ Å.

5. Phosphorpentafluorid. Die Herstellung der Substanz erfolgte in der in der folgenden Arbeit beschriebenen Weise. Sie hatte nach erfolgter Reinigung einen Schmelzpunkt von $-94°$ C. Zur Auswertung lagen 17 brauchbare Aufnahmen mit sechs Maxima vor. Besonders charakteristisch ist im Streubilde der langsame Intensitätsanstieg zum 1. Maximum und die Tatsache, daß das 4. Maximum sehr dicht auf das dritte folgt. Außerdem ist das 4. Maximum wenig ausgeprägt, aber doch noch gut vermeßbar. Die Auswertung der Versuchsdaten zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13. PF_5.

	$\sin \frac{\vartheta/2}{\lambda}$
1. Maximum	0·457
2. „	0·748
3. „	1·007
4. „	1·154
5. „	1·403
6. „	1·672

Zur Beurteilung der Struktur wurden die Streukurven einiger Modelle hoher Symmetrie berechnet.

1. Planares Modell. Das P-Atom sitzt im Mittelpunkt eines von den F-Atomen gebildeten regelmäßigen Fünfecks. Ist der Abstand nächst benachbarter F-Atome l, so beträgt der zwischen nicht benachbarten F-Atomen $1{\cdot}618\, l$, der Abstand $P-F$ $0{\cdot}851\, l$. Die Streuformel lautet:

$$I/k = 10\,\psi_F^2 \cdot \frac{\sin x}{x} + 10\,\psi_F^2 \cdot \frac{\sin 1{\cdot}618\, x}{1{\cdot}618\, x} + 10\,\psi_F\,\psi_P \cdot \frac{\sin 0{\cdot}851\, x}{0{\cdot}851\, x} + \psi_P^2 + 5\,\varphi_F^2.$$

2. Die F-Atome bilden die Ecken einer trigonalen Doppelpyramide, während das P-Atom in der Mitte des Basisdreiecks liegt. Zwei solcher Modelle wurden berechnet.

a) Die Abstände aller benachbarten F-Atome sind gleich, das Modell stellt also ein Doppeltetraeder dar. Der Abstand des P-Atoms von den Fluoratomen der Basisfläche ist $l/\sqrt{3}$ (l = Abstand benach-

barter F-Atome), der Abstand des P-Atoms zu den F-Atomen an den Spitzen ist $l \cdot \sqrt{2/3}$. Die Streuformel lautet:

$$I/k = 18\,\psi_F^2 \cdot \frac{\sin x}{x} + 2\,\psi_F^2 \cdot \frac{\sin 2\sqrt{2/3}\,x}{2\sqrt{2/3}\,x} + 4\,\psi_P\,\psi_F\,\frac{\sin\sqrt{2/3}\,x}{\sqrt{2/3}\,x}$$
$$+ 6 \cdot \psi_P \cdot \psi_F\,\frac{\sin x/\sqrt{3}}{x/\sqrt{3}} + \psi_P^2 + 5\,\psi_F^2\,.$$

b) Die Abstände aller F-Atome vom P-Atom sind gleich. Der Abstand der in den Ecken der Basis sitzenden F-Atome sei l. Der Abstand ist dann $l/\sqrt{3}$, der Abstand der F-Atome der Basis zu den F-Atomen in den Spitzen $l\sqrt{2/3}$. Die Streuformel ist dann

$$I/k = 6\,\psi_F^2\,\frac{\sin x}{x} + 12\,\psi_F^2\,\frac{\sin\sqrt{2/3}\,x}{\sqrt{2/3}\,x} + 2\,\psi_F^2\,\frac{\sin 2\,x/\sqrt{3}}{2\,x/\sqrt{3}}$$
$$+ 10\,\psi_F\,\psi_P\,\frac{\sin x/\sqrt{3}}{x/\sqrt{3}} + \psi_P^2 + 5\,\psi_F^2\,.$$

Die nach diesen drei Modellen berechneten x-Werte der Maxima und die sich daraus ergebenden l-Werte sind aus Tabelle 14 zu ersehen. Theoretische Streukurven siehe Fig. 5.

Tabelle 14. Phosphorpentafluorid.

	1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.	6. Max.
			Planares Modell			
x =	8·70	16·20	20·55	24·38	32·03	39·2
l =	(1·51)	1·72	1·62	1·68	1·82	1·87
			Doppeltetraeder			
x =	8·47	14·00	20·67	25·92	33·24	39·1
l =	(1·47)	1·49	1·63	1·79	1·88	1·86
			Trigonale Bipyramide			
x =	13·75	24·86	33·70	38·80	46·60	56·6
l =	(2·39)	2·64	2·66	2·67	2·64	2·70
$x_{korr.}$ =	13·10	24·62	33·60	39·00	46·60	56·6
$l_{korr.}$ =	(2·28)	2·62	2·65	2·69	2·64	2·70

Das planare Modell scheidet aus, weil die l-Werte von einer Konstanz weit entfernt sind. Die extremste Differenz (zwischen 3. und 6. Maximum) beträgt 14%. Von vornherein war diese Anordnung ja auch äußerst unwahrscheinlich.

Ebensowenig kommt das Doppeltetraeder in Betracht. Die Unterschiede sind hier sogar noch bedeutend größer. Dagegen bewährt sich die Doppelpyramide mit gleichem Abstand aller F vom P sehr gut. Die Streukurve paßt sich qualitativ dem Aussehen der Aufnahmen gut an, und die Konstanz der l-Werte ist sehr befriedigend.

Für dieses Modell wurde daher auch die Korrekturrechnung ausgeführt. Die größte Streuung der l-Werte beträgt 3 %, die mittlere Abweichung vom Mittel 1 %.

Aus dem Mittelwert $l = 2{\cdot}66$ Å folgt der Abstand $P-F$ zu 1·54 Å[1]. — Es wurden noch einige Modelle niedrigeren Symmetriegrades durchgerechnet, nämlich vierseitige Pyramiden mit den Fluoratomen

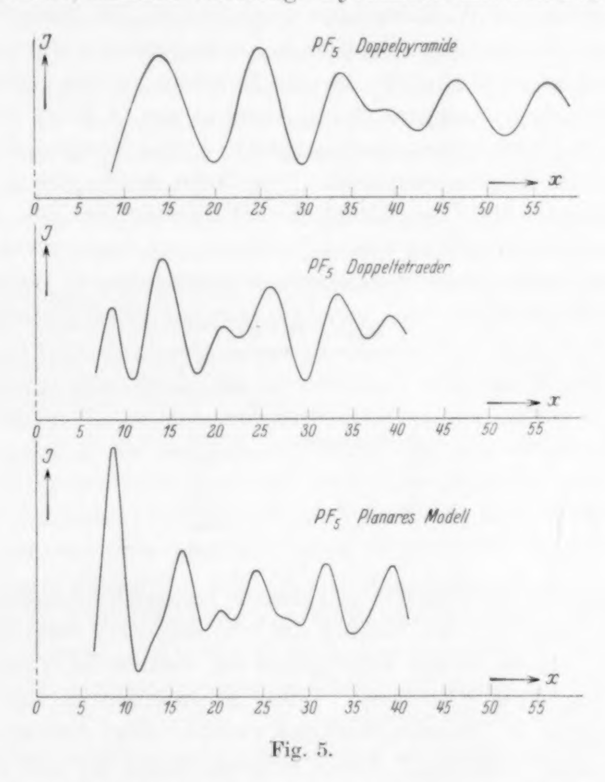


Fig. 5.

in den Ecken, während das P-Atom in verschiedenen Höhen über der Mitte des Basisquadrats und alle fünf $P-F$-Abstände gleich angenommen waren. Von einer Wiedergabe soll abgesehen werden, weil sich keine Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund erzielen

[1]) In einem kürzlich erschienenen Bericht über die Ergebnisse der Elektronenbeugungsmethode (Rev. mod. Physics 8 (1936) 231), gibt L. O. Brockway für PF_5 als Abstand nach eigenen noch unveröffentlichten Versuchen den Wert 1·57 Å an, in einer weiteren Zusammenstellung (J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 2036) 1·52 Å. Über die Struktur ist keine Angabe gemacht.

ließ. Da übrigens der Vergleich der drei ausführlich behandelten Modelle zeigt, daß die Lage der Maxima sehr empfindlich auf Veränderungen im angenommenen Modell reagiert, so ist klar, daß die sich den Beobachtungen anschließende Bipyramide mit gleichen $P-F$-Abständen das zutreffende Modell sein muß. Unsymmetrische Modelle können überdies deshalb nicht in Frage kommen, weil die von R. Linke und W. Rohrmann ausgeführten DK-Messungen (vgl. die folgende Arbeit) das Fehlen eines Dipolmomentes ergeben haben.

6. Jodpentafluorid[1]). — Die Substanz, weiße Kristalle, die bei 10° schmelzen, wurde nach den Angaben von O. Ruff dargestellt. Da JF_5 Glas und Quarz stark angreift, wurde Vorratsgefäß, Hahn und Düse aus Kupfer hergestellt. Der Hahn wurde nur ganz außen etwas gefettet. Der Dampfdruck des JF_5 beträgt bei 20°: 20·0 mm. Er genügte zur Erzielung von Aufnahmen, auf denen sechs Maxima zu messen waren. Sechs Aufnahmen ergaben folgende Werte für die Lage der Maxima:

Tabelle 15. JF_5.

	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$
1. Maximum	0·249
2. „	0·445
3. „	0·640
4. „	0·835
5. „	0·999
6. „	1·193

Wegen der im Vergleich mit dem F hohen Ordnungszahl des J, überwiegt beim JF_5 der Einfluß der von den $J-F$-Abständen herrührenden Glieder in der Streuformel bei weitem im Vergleich mit dem Beitrag der $F-F$-Glieder. Daher ist zu erwarten, daß man bei der Diskussion des Versuchsmaterials nicht zu einer Aussage über die genauere Anordnung der F-Atome kommen kann. Es wird sich lediglich sagen lassen, ob alle F-Atome gleichen Abstand vom J-Atom haben oder nicht. Bei gleichen $J-F$-Abständen wird die Streuformel eine einfache $\sin x/x$-Kurve. Die Verschiebung, die die Maxima bei Berücksichtigung der $F-F$-Glieder erleiden, liegt tatsächlich noch innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung, wie die Durchrechnung der Bipyramide und des ebenen regulären Fünfecks zeigte. In der folgenden Tabelle sind die für die Bipyramide berechneten x-Werte und die daraus für den Abstand $J-F$ folgenden Werte aufgeführt.

[1]) Diese Versuche wurden von Herrn Dipl.-Ing. M. Moreno ausgeführt.

Tabelle 16. JF_5. Bipyramide.

	1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.	6. Max.
x =	7·78	14·16	20·07	26·74	32·85	39·46
l_{JF} =	(2·48)	2·53	2·50	2·55	2·62	2·63

Mittel (ohne 1. Maximum) $l_{J-F} = 2{\cdot}57$ Å.

Da die l-Werte für die verschiedenen Maxima genügend übereinstimmen, ist die Voraussetzung gleicher $J-F$-Abstände als bestätigt anzusehen. Daß die beiden letzten Maxima ein wenig höhere l-Werte geben, ist unbedenklich, weil sie auf den Filmen nur mit großer Mühe noch eben zu erkennen waren und ihre Ausmessung deshalb sehr leicht mit etwas größerem Fehler als gewöhnlich behaftet sein kann.

Durch Messung der DK wurde versucht, zu entscheiden, ob das JF_5 symmetrischen Bau besitzt. Doch führten diese Messungen nicht zum Ziele. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Dampfdruck klein, und da man zur Vermeidung von Störungen durch Adsorption erheblich unter dem Sättigungsdruck bleiben muß, wird die Bestimmung unmöglich; bei erhöhter Temperatur aber ist die Geschwindigkeit der Reaktion mit dem Quarzglas so erheblich, daß die Werte gefälscht wurden und nicht einmal eine Extrapolation der Zahlen auf die Zeit des Einlassens in die Apparatur durchführbar war. Obwohl also eine Entscheidung nicht möglich war, wird nach Analogie mit PF_5 doch wohl am wahrscheinlichsten sein, daß auch JF_5 einer symmetrischen Form, etwa der oben angenommenen Bipyramide, entspricht.

7. Bortrifluorid. BF_3 ist bei Zimmertemperatur gasförmig. Es wurde nach der Methode von G. Balz und G. Schiemann[1]) dargestellt und durch sorgfältige Fraktionierung gereinigt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde in Übereinstimmung mit der Literaturangabe zu $-127°$ C gefunden. Zur Auswertung wurden acht Aufnahmen mit je sieben deutlich sichtbaren Ringen verwendet (Tabelle 17).

Tabelle 17. BF_3.

	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$
1. Maximum	0·297
2. ,,	0·490
3. ,,	0·726
4. ,,	0·925
5. ,,	1·159
6. ,,	1·369
7. ,,	1·591

[1]) Balz, G. und Schiemann, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1186.

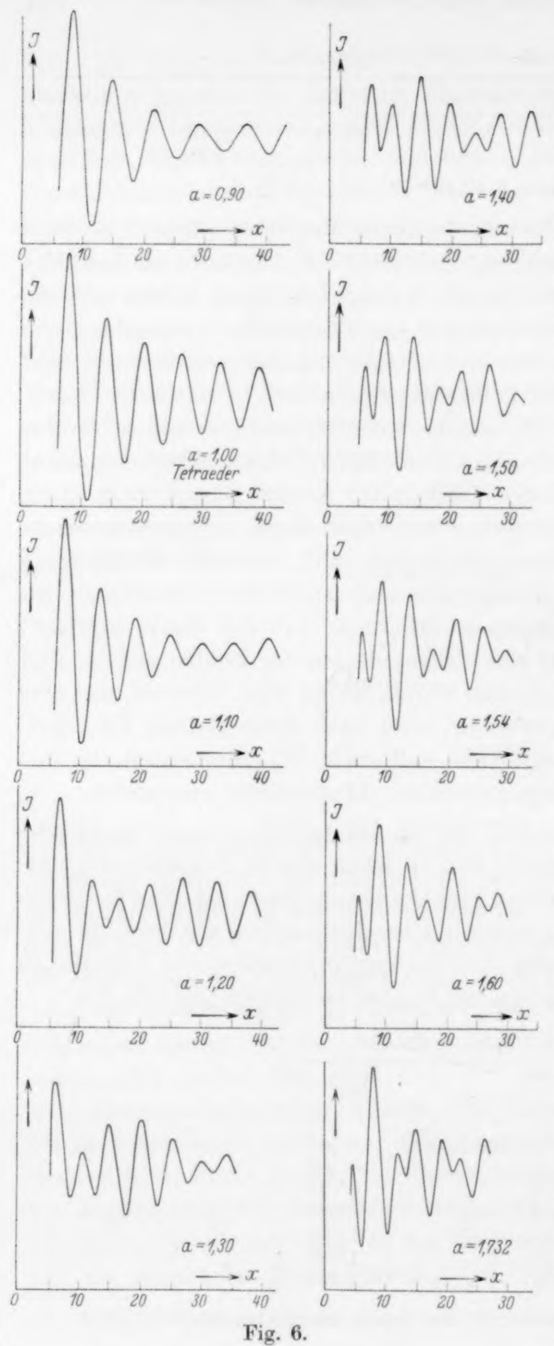


Fig. 6.

Als Struktur kommt in Frage entweder ein ebenes Modell, das B sitzt in der Mitte eines aus den F gebildeten gleichseitigen Dreiecks, oder eine dreiseitige Pyramide, deren Spitze das B bildet. Die allgemeine Streuformel lautet, wenn der Abstand $B-F$ gleich l gesetzt wird:

$$I/k = 6\,\psi_B\,\psi_F \cdot \frac{\sin x}{x} + 6\,\psi_F^2\,\frac{\sin a\,x}{a\,x} + \psi_B^2 + 3\,\psi_F^2 .$$

Hiernach wurden zehn Modelle mit systematisch variierten a-Werten durchgerechnet (vgl. Fig. 6 und Tab. 18). Bei der Beurteilung wurde hier auch das 2. Maximum unberücksichtigt gelassen. Sein $\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$ ist recht klein, daher kann die Messung wegen der geringen Entfernung vom Durchstoßpunkt noch merklich unsicher sein, andererseits können die zugehörigen x-Werte infolge der Nichtberücksichtigung der Winkelabhängigkeit der ψ bei einem soweit innen liegenden Maximum doch etwas falsch berechnet sein. Von

Tabelle 18. BF_3.

Modell $a =$		1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.	6. Max.	7. Max.
0·90	$x =$	8·30	15·10	21·99	29·35	37·20	44·23	51·07
	$l =$	2·22	2·46	2·41	2·52	2·55	2·57	2·55
1·00	$x =$	7·73	14·07	20·37	26·67	32·96	39·26	45·55
	$l =$	2·07	2·29	2·23	2·29	2·26	2·28	2·28
1·10	$x =$	7·25	13·18	19·10	24·68	30·15	35·30	40·83
	$l =$	1·94	2·14	2·09	2·12	2·07	2·05	2·04
1·20	$x =$	6·85	12·21	16·77	21·75	27·23	32·78	38·32
	$l =$	1·83	1·99	1·84	1·17	1·87	1·90	1·92
1·30	$x =$	6·44	10·77	15·26	20·50	25·73	30·48	34·59
	$l =$	1·72	1·75	1·67	1·76	1·77	1·77	1·73
1·40	$x =$	5·93	9·68	14·45	19·44	23·56	27·68	32·66
	$l =$	1·59	1·57	1·58	1·67	1·62	1·61	1·63
1·50	$x =$	5·52	8·58	13·72	18·14	21·66	26·30	30·65
	$l =$	1·48	1·47	1·50	1·56	1·49	1·53	1·53
1·60	$x =$	5·02	8·58	13·10	16·36	20·53	24·92	28·06
	$l =$	1·34	1·40	1·44	1·41	1·41	1·45	1·40
1·732	$x =$	4·43	8·10	12·08	15·10	19·33	22·36	26·29
	$l =$	1·18	1·32	1·32	1·30	1·33	1·30	1·32

den l-Werten der fünf übrigen Maxima wurden jeweils die Differenzen zwischen dem höchsten und niedrigsten l gebildet und (in Prozenten) als Funktion von a aufgetragen (Fig. 7). Man sieht daraus, daß gleich gute Konstanz beim ebenen Modell ($a = 1·732$) wie beim Tetraeder ($a = 1$) auftritt. Während alle anderen Modelle ausscheiden, ist zwischen diesen beiden auf diesem Wege eine Entscheidung nicht möglich. Zwei Kriterien gestatten jedoch eindeutig zugunsten des ebenen Modells zu entscheiden. Erstens die Intensitätsverteilung im Beugungsbild: Die Schwärzung des 1. Maximums ist im Vergleich zur Stärke des 2. Maximums recht gering; das Minimum zwischen dem 3. und 4. Maximum ist wenig ausgeprägt, dagegen sind 4. und 5. Maximum durch ein sehr deutliches Minimum getrennt; ebenso ist das 6. nur wenig deutlich vom 5. Maximum getrennt, während das 7. sich wieder durch ein deutliches Minimum vom 6. abhebt. Alle diese Einzelheiten entsprechen aufs beste der theoretischen

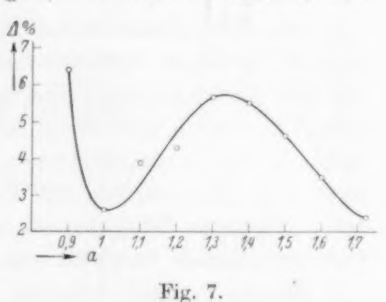


Fig. 7.

Streukurve des ebenen Modells, das Tetraeder dagegen verlangt als Streukurve eine einfache $\sin x/x$-Funktion. Zweitens spricht für das ebene Modell die Größe des gefundenen l-Wertes. Das Tetraeder würde ergeben $l = 2{\cdot}27$ Å. Nun hat die bisherige Erfahrung gelehrt, daß ausnahmslos die Kernabstände $X-Y$ in Molekülen XY_n stets kleiner sind als die Summe der Ionenradien, wie sie aus den Abständen in festen Körpern von GOLDSCHMIDT und PAULING berechnet worden sind. Die Summe der PAULING-Radien beträgt bei BF_3 1·56 Å. Zu erwarten ist nach dem vorliegenden Material für eine Verbindung XY_3 etwa 85% hiervon, also 1·32 Å. Das stimmt ausgezeichnet zu dem unter Annahme des ebenen Modells berechneten Wert $l = 1{\cdot}31$ Å, während der für das Tetraeder gefundene Wert viel zu hoch ist. In Übereinstimmung mit diesem Befund hat die Messung der DK des gasförmigen BF_3 durch R. LINKE und W. ROHRMANN (siehe die folgende Arbeit), das Fehlen eines Dipolmomentes ergeben.

Die genauere Rechnung führte zu folgenden endgültigen Werten:

Tabelle 19. BF_3.

	1. Max.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	5. Max.	6. Max.	7. Max.
$x_{\text{korr.}}$ =	4·63	7·84	12·01	15·01	19·24	22·35	26·37
$l_{\text{korr.}}$ =	1·25	1·27	1·32	1·29	1·32	1·30	1·32

l (Mittel ohne 1. und 2. Maximum) = 1·31 Å.

Daß BF_3 ebenso wie BCl_3[1]) im Gegensatz zu PF_3, PCl_3, AsF_3 und $AsCl_3$, ebene Struktur aufweist, steht in Übereinstimmung mit der von ZACHARIASEN aufgestellten Regel, wonach ein Molekül XY_2 und XY_3 lineare bzw. ebene Konfiguration besitzt, wenn die Gesamtzahl Z_v der Außenelektronen aller beteiligten Atome gleich $2\,Z_0$ bzw. $3\,Z_0$ ist, wobei Z_0 die Elektronenzahl in der Außenschale des auf Y folgenden Edelgases ist; ist dagegen Z_v größer, so soll gewinkelte bzw. pyramidale Struktur resultieren.

Bereits in einer früheren Arbeit[2]) war hervorgehoben worden, daß in den Halogenverbindungen XY_n der Abstand Zentralatom-halogen (l) stets etwas kleiner ist als die Summe der Radien der ent-

[1]) Nach Dipolmessungen in Lösung bei einer Temperatur: vgl. ULICH, H. und NESPITAL, W., Z. Elektrochem. **37** (1931) 559 und NESPITAL, W., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 153. Wegen der im Vergleich zum B hohen Ordnungszahl des Cl läßt sich durch Elektronenbeugungsversuche keine Entscheidung über die Form des BCl_3-Moleküls gewinnen (vgl. WIERL, R., Ann. Physik **8** (1930) 521).

[2]) BRAUNE, H. und KNOKE, S., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 163.

sprechenden Ionen (zum Vergleich wurden die Werte nach PAULING verwendet); und zwar ist der Quotient $l/\Sigma r$ in erster Linie bestimmt durch die Zahl der das Zentralatom umgebenden Liganden[1]). Er beträgt für $n=2$ 0·78, $n=3$ (BF_3) 0·85, $n=4$ 0·88, $n=5$ (PF_5) 0·91, $n=6$ 0·94. Bei den Hexafluoriden von U, W und Mo findet man allerdings zum Teil ein wenig kleinere Werte. Wenn man das rhombische Modell als richtig annimmt und mit mittleren Werten rechnet, erhält man für MoF_6 0·92, WF_6 0·94, UF_6 0·89. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß für diese Fälle der Ionenradius des Zentralatoms, der verhältnismäßig groß ist und daher einen wesentlichem Einfluß auf die Größe des Quotienten ausübt, nur wenig genau bekannt ist. — Wo ein Vergleich möglich ist, scheint es übrigens, als ob für die Fluoride der Quotient durchweg ein wenig kleiner ist als für die Chloride.

Nach dem voranstehenden läßt sich auf Grund unserer Messungen an JF_5 leicht eine Aussage machen über die Größe des fünffach positiven Jodions. Wenn man annimmt, daß der Quotient $l/\Sigma r$ wie bei PF_5 den Wert 0·91 hat, folgt aus dem gefundenen Kernabstand 2·57 Å als Summe der PAULING-Radien 2·82 Å; abzüglich des PAULING-Radius für das F-Ion (1·36 Å) ergibt sich als Ionenradius des J^{5+} der Wert 1·46 Å, der sich ausgezeichnet zwischen die Radien von J^- (2·16 Å) und J^{7+} (0·50 Å) einfügt.

[1]) Wenn wir die Kernabstände mit der Summe der Ionenradien vergleichen, soll damit natürlich nicht gesagt sein, daß die Verbindungen im Gaszustand reine Ionenverbindungen seien. Vielmehr ist stets ein mehr oder weniger großer unter Umständen sogar überwiegender Anteil des homöopolaren Bindungstypus anzunehmen.

Hannover, Institut für Physikalische Chemie.
Dezember 1936.

Bestimmung der Dipolmomente von Phosphorpentafluorid und Bortrifluorid und der Dampfdruckkurve von Phosphorpentafluorid.

Von

R. Linke und W. Rohrmann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 31. 12. 36.)

Die DK von BF_3 und PF_5 wurden in einem weiten Temperaturgebiet bestimmt; es wurde gefunden, daß beide Substanzen kein Dipolmoment besitzen. Ferner wurde die Dampfdruckkurve des PF_5 aufgenommen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der DK des PF_5 und BF_3 im Gaszustande zu einer Aussage über die Symmetrie der beiden Verbindungen zu gelangen. Außerdem wurden, da Messungen über die Dampfdrucke von PF_5 nicht vorliegen, diese in einem größeren Temperaturintervall bestimmt.

Herstellung des Phosphorpentafluorids und Bestimmung der Dampfdruckkurve. Das PF_5 wurde nach dem von THORPE[1]) angegebenen Verfahren aus Arsentrifluorid und Phosphorpentachlorid hergestellt.

$$5\,AsF_3 + 3\,PCl_5 = 5\,AsCl_3 + 3\,PF_5.$$

Das AsF_3 wurde aus gut getrocknetem As_2O_3, CaF_2 und konzentrierter H_2SO_4 durch Erhitzen in einem Glaskolben erhalten. Das AsF_3 wurde abdestilliert und zur Reinigung von SiF_4 und HF in einem Destillierkolben aus Kupfer fraktioniert. Das gereinigte Produkt wurde in einem verschlossenen Kupfergefäß aufbewahrt. Der Siedepunkt des AsF_3 wurde übereinstimmend mit der Literaturangabe[2]) zu 63° C gefunden.

Vor der Herstellung des PF_5 wurde die Apparatur durch Durchleiten von trockener Luft und Abfächeln mit der Gasflamme getrocknet. Das AsF_3 tropfte aus einem kupfernen Tropftrichter in ein mit PCl_5 gefülltes kupfernes Reaktionsgefäß. Die eintretende Reaktion ist sehr stürmisch, so daß AsF_3 von dem entstehenden PF_5

[1]) THORPE, Liebigs Ann. Chem. **182** (1876) 201. [2]) ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie.

mitgerissen wird. Zur Reinigung passierte das Gas ein kupfernes Gefäß, das ebenfalls mit PCl_5 gefüllt war, damit das AsF_3 abreagieren konnte. Bis zu dieser Stelle bestand die Apparatur aus Kupfer; daran an schloß sich, mit weißem Siegellack angesetzt, die Glasapparatur. Das PF_5 wurde nach Passieren von drei Ausfriertaschen, die mit Eis—Kochsalz- bzw. Kohlensäure—Alkohol-Kältemischung gekühlt wurden, in drei weiteren Ausfriertaschen mit flüssiger Luft ausgefroren. Nach Beendigung der Reaktion wurden diese von der Apparatur abgeschmolzen, die Substanz in einer Ausfriertasche vereinigt, diese nach Evakuieren mit einem Pentanbad auf $-130°$ C gebracht und der Druck mit einem Quarzspiralmanometer in der üblichen Anordnung verfolgt. An der Glasapparatur befanden sich mehrere mit Siegellack gedichteten Schliffen angesetzte und mit Hähnen versehene Quarzgefäße. Die Substanz wurde nun unter Benutzung dieser Gefäße als Vorlagen in einzelnen Fraktionen zerlegt, wobei der Dampfdruck als Kontrolle diente. Nach häufigem Fraktionieren, unter Verwerfung von Vor- und Nachlauf, wurde der Schmelzpunkt der als rein angesehenen Substanz bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz langsam in eine andere Ausfriertasche destilliert und zu Beginn, nach Verdampfen der halben Substanzmenge und am Schluß der Destillation kleine Proben der Substanz in Schmelzpunktsröhrchen aufgefangen. Nach Abschmelzen der Röhrchen wurde der Schmelzpunkt in einem Pentanbad bestimmt und in allen drei Proben übereinstimmend zu $-94°$ C gefunden. Der von Moissan[1]) angegebene Schmelzpunkt von $-83°$ C scheint demnach durch irgendeinen Fehler entstellt zu sein.

Die Messung der Dampfdrucke erfolgte in einer Quarzapparatur mit Quarzspiralmanometer in der üblichen Anordnung nach Bodenstein. Zur Messung der Temperatur diente ein PH_3- und ein CO_2-Thermometer nach Stock. Das CO_2-Thermometer wurde durch Messen der Dampfdrucke von HCl kontrolliert und das PH_3-Thermometer an das CO_2-Thermometer angeschlossen. Die Ergebnisse der Messungen an PF_5 sind in Tabelle 1 und Fig. 1 enthalten.

Die in der Tabelle angegebenen Temperaturen (T) und zugehörigen Drucke (p) sind die Mittelwerte von n Messungen bei nah benachbarten Temperaturen. Die Auswertung erfolgte in der üblichen Weise durch die Bestimmung der Konstanten der Gleichung $\log p = -A/T + B$, nach der Methode der kleinsten Quadrate. Für

[1]) Moissan, C. R. Acad. Sci. Paris **138** (1904) 789.

Tabelle 1.

n	T	Bodenkörper	p in mm	$1/T \cdot 10^3$	log p beob.	log p ber.
6	147·5	fest	6·4	6·780	0·803	0·804
4	150·9	fest	10·7	6·627	1·031	1·036
4	154·1	fest	17·4	6·489	1·241	1·245
5	158·3	fest	31·8	6·319	1·509	1·504
6	161·9	fest	52·7	6·177	1·722	1·719
6	165·2	fest	81·4	6·053	1·911	1·907
5	168·5	fest	123·8	5·935	2·093	2·097
7	173·8	fest	232·1	5·753	2·369	2·363
21	178·2	fest	376·7	5·612	2·576	2·578
9	180·6	flüssig	462·5	5·538	2·665	2·668
4	185·0	flüssig	612·2	5·407	2·787	2·786
4	187·0	flüssig	694·6	5·349	2·842	2·839
4	188·6	flüssig	755·0	5·306	2·878	2·876

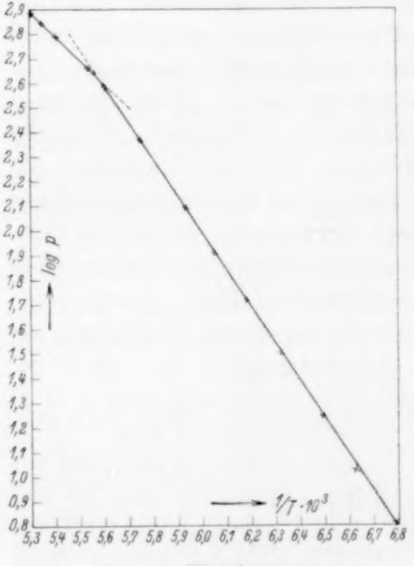


Fig. 1.

die Sublimationskurve wurde gefunden $A = 1518{\cdot}8$, $B = 11{\cdot}101$, für die Dampfdruckkurve des flüssigen PF_5 $A = 898{\cdot}9$, $B = 7{\cdot}646$. Aus diesen Werten folgt:

Sublimationswärme	6940 cal/Mol
Verdampfungswärme	4110 cal/Mol
Schmelzwärme . .	2830 cal/Mol
Schmelzpunkt . .	179·4° abs. = −93·8° C
Siedepunkt bei 760 mm	188·6° abs. = −84·6° C
Troutonsche Konstante	21·79 cal/Mol/Grad.

Die Diskrepanz zwischen dem Werte für den Schmelzpunkt von Moissan −83° C und unserem Werte −93·8° C veranlaßte uns, nun auch noch das Molekulargewicht unserer Substanz festzustellen. In ein bekanntes Volumen, das aus einer mit Wasser bei 25° C ausgewogenen Quarzbirne bestand, wurde bei definierter Temperatur PF_5 bis zu einem Druck von etwa 300 mm eingelassen und der Druck mit einem Quarzspiralmanometer in der üblichen Art auf 0·1 mm genau gemessen. Die Substanz wurde dann in einem Ansatzröhrchen mit flüssiger Luft ausgefroren und dieses abgeschmolzen. Nach der Wägung wurde das Röhrchen vorsichtig

geöffnet und mit Luft gefüllt und daran anschließend mit Wasser gewogen. Das Molekulargewicht ergab sich in zwei Versuchen zu 126·33 und 126·05. Der theoretische Wert ist 126·04. Die Substanz ist also sowohl durch die Konstanz des Schmelzpunktes wie auch der Dampfdrucke einheitlich definiert.

Bortrifluorid. Das BF_3 wurde nach G. BALZ und G. SCHIEMANN[1]) durch thermische Zersetzung des Phenyldiazoniumborfluorids hergestellt

$$C_6H_5N_2BF_4 = C_6H_5F + N_2 + BF_3.$$

Die Zersetzung wurde in einem Glaskolben vorgenommen. Das entweichende Gas wurde in einer Apparatur, die der bei PF_5 beschriebenen ähnlich war, durch Fraktionieren gereinigt. Die reine Substanz zeigte in Übereinstimmung mit der Literaturangabe[2]) einen Schmelzpunkt von $-127°$ C.

Die Messung der DK. Die Apparatur war dieselbe wie bei der Messung der DK an den Mercurihalogeniden[3]). Das BF_3 wurde durch STOCKsche Ventile in die Apparatur eingelassen. Da das PF_5 mit Glas reagiert, wurde zu seiner Einfüllung ein Quarzhahn benutzt. Das Hahnfett störte nicht. Die Temperatur wurde mit einem Silber—Konstantan-Thermoelement und einem Millivoltmeter von Siemens & Halske gemessen. Die Messungen waren Relativmessungen gegen CO_2 als Bezugsgas. Die Kohlensäure wurde einer Bombe entnommen, mit H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet und mit flüssiger Luft fraktioniert. Zur Auswertung diente der Wert von STUART[4]) für die DK der CO_2 $\varepsilon_{CO_2} = 1·000987$.

In der folgenden Tabelle bedeutet n die Anzahl der Messungen, T die absolute Temperatur, $(\varepsilon - 1)$ die um 1 verminderte DK, bezogen auf die Dichte bei 0° C und 760 mm Druck, und P die Molekularpolarisation. Letztere wurde unter der Annahme berechnet, daß die beiden Gase den idealen Gasgesetzen folgen. Der Druck, bei dem die Gase gemessen wurden, variierte bei BF_3 von 136 bis 656 mm, bei PF_5 von 506 bis 703 mm, ohne daß eine Abhängigkeit der Werte vom Druck beobachtet wurde.

Aus der Unabhängigkeit der DK von der Temperatur folgt, daß die beiden Stoffe kein Dipolmoment besitzen. Die Molekularrefraktion

[1]) BALZ, G. und SCHIEMANN, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1186.
[2]) MOISSAN, C. R. Acad. Sci. Paris **139** (1907) 711. [3]) BRAUNE, H. und LINKE, R., Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 12. [4]) STUART, Z. Physik **47** (1928) 457.

Tabelle 2.

BF_3

n	T	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^3$	P
3	292·7	1·156	8·62
9	293·8	1·099	8·21
5	382·2	1·118	8·35
5	472·3	1·133	8·46
		Mittel = 1·119	8·36

PF_5.

n	T	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^3$	P
14	282·8	2·058	15·38
8	290·3	2·061	15·42
8	383·8	2·087	15·46
8	388·3	2·054	15·35
		Mittel = 2·063	15·41

des BF_3 wurde von W. Klemm und P. Henkel[1]) zu 6·00 gemessen, so daß sich die Atompolarisation des BF_3 zu 2·36 ergibt. Der Brechungsexponent des PF_5 ist nicht bekannt. Bei heteropolarer Bindung würde man unter Vernachlässigung der Polarisation des fünffach geladenen P-Ions mit dem Wert von etwa 2·0 für das F-Ion[2]) als Elektronenpolarisation 10·0 erhalten. Die Atompolarisation des PF_5 würde also bei dieser Annahme 5·4 betragen. Bei Zugrundelegung der aus organischen Verbindungen abgeleiteten Werte für die Refraktion des Phosphor- und F-Atoms[3]) von etwa 10·0 bzw. 1·0, würde dagegen sich die Elektronenpolarisation des PF_5 zu 15 ergeben, also für die Atompolarisation kein merkbarer Betrag bleiben. Die wahre Atompolarisation dürfte zwischen den beiden Werten liegen.

Herrn Prof. Dr. H. Braune danken wir herzlich für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit.

[1]) Klemm, W. und Henkel, P., Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 115.
[2]) van Arkel und de Boer, Chemische Bindung. [3]) Landolt-Börnstein-Tabellen.

Hannover, Institut für Physikalische Chemie.
Dezember 1936.

Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren.

I. Die Elektrolyse der Deuteroessigsäure.

Von

P. Hölemann und **K. Clusius.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 36.)

Es werden Versuche über die Elektrolyse von *D*-Essigsäure in leichtem, bzw. von gewöhnlicher Essigsäure in schwerem Wasser mitgeteilt. Die Analysenapparatur und eine Mikroschwebewaage zur Dichtebestimmung des gebildeten Äthans werden beschrieben. Die isotope Zusammensetzung des Äthans ist eindeutig durch die Art der verwendeten Acetationen bedingt, so daß bei der Elektrolyse von Deuteroessigsäure in leichtem Wasser reines Deuteroäthan (C_2D_6) gebildet wird. Es tritt also kein Austausch der Wasserstoffatome des intermediär anzunehmenden Methylradikals mit denen des Lösungsmittels ein.

A. Einleitung.

Im Jahre 1849 fand Kolbe, daß bei der Elektrolyse einer Kaliumacetatlösung an Platinelektroden an der Anode Äthan und Kohlendioxyd gebildet werden:

$$2\,CH_3CO_2^- + 2\oplus \rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2. \tag{1}$$

Die Mehrzahl der Beobachter stellt sich den Reaktionsmechanismus so vor, daß zunächst Acetoxylradikale auftreten, die Kohlendioxyd abspalten; das entstehende freie Methyl reagiert unter Bildung von Äthan weiter. Für das intermediäre Vorliegen freien Methyls spricht die Beobachtung, daß bei gleichzeitiger anodischer Entladung von Acetat- und Hydroxylionen die Äthanbildung zugunsten der Entstehung von Methylalkohol zurücktritt[1]). Noch überzeugender ist die Bildung von Methyljodid bei der Elektrolyse von Natriumacetat in Gegenwart von freiem Jod[2]).

Gegenüber der Radikalhypothese haben Fichter und Krummenacher die Auffassung vertreten, daß die entladenen Acetationen primär zu Peroxyd zusammentreten, das dann zerfällt[3]). Rein formal läßt sich die Bildung der verschiedenen Anodenprodukte durchaus in dieser Weise darstellen. Gegen diese Vorstellung spricht aber, daß

[1]) Hofer, H. und Moest, M., Liebigs Ann. Chem. **323** (1902) 28.

[2]) Kaufler, F. und Herzog, C., Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1928) 3858.

[3]) Fichter, F. und Krummenacher, E., Helv. chim. Acta **1** (1918) 146.

sich unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen keine Spur von Peroxyd nachweisen läßt, wovon wir uns ausdrücklich überzeugt haben. Außerdem kann man daraus, daß bei der thermischen Zersetzung des Acetylperoxyds im Modellversuch Äthan auftritt, nicht mit Sicherheit auf seine Anwesenheit bei der KOLBEschen Synthese schließen, zumal dabei noch andere Zersetzungsprodukte gebildet werden, die bei der Elektrolyse fehlen[1]). Im übrigen wird man auch bei der Zersetzung des Peroxyds letzten Endes mit dem intermediären Auftreten von Radikalen zu rechnen haben, wie ja überhaupt die Existenzmöglichkeit freier Radikale durch neuere Arbeiten viel von der Unwahrscheinlichkeit verloren hat, die ihnen früher noch anhaftete[2]).

Es war nun für uns von Interesse zu erfahren, ob bei der KOLBEschen Reaktion noch das Wasser eine Rolle spielt, indem es etwa mit dem Methylradikal in Austausch tritt. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Elektrolyse von Deuteroessigsäure und *Na*-Deuteroacetat in leichtem Wasser bzw. die Zersetzung von leichter Essigsäure in schwerem Wasser vorgenommen und das jeweils gebildete Äthan auf einen etwa eingetretenen Austausch hin untersucht. Da es sich stets nur um die Verarbeitung geringer Substanzmengen handeln konnte, wurde zunächst ein für unsere Zwecke geeignetes gasanalytisches Verfahren ausgearbeitet, das die Bestimmung des Äthans neben dem gleichzeitig gebildeten H_2 und CO_2 gestattete und anschließend eine genaue Dichtebestimmung des Äthans zuließ.

B. Experimentelles.

1. Deuteroessigsäure. Die schwere Essigsäure wurde nach einem von WILSON[3]) angegebenen Verfahren aus Deuteromalonsäure hergestellt. Um diese Verbindung zu gewinnen, ließen wir reines flüssiges Kohlensuboxyd bei etwa 5° C auf 99·6%igem schwerem Wasser schwimmen, wobei die gebildete D_4-Malonsäure in Schlieren absinkt, so daß eine Rührung unnötig ist. Innerhalb von 24 Stunden

[1]) WALKER, O. J. und WILD, G. L. E., J. chem. Soc. London **1935**, 207 und WIELAND, H. und FISCHER, F. G., Liebigs Ann. Chem. **446** (1926) 60. [2]) Siehe z. B. PANETH, F. und HOFEDITZ, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1335 sowie PANETH, F. und TRAUTSCH, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2702 und 2708. RICE, F. O., JOHNSTON, W. R. und EVERING, B. L., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3533. PEARSON, ROBINSON, P. L. und STODDART, Nature **129** (1932) 832. HORN, E., POLANYI, M. und STYLE, D. W. G., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 291. [3]) WILSON, CH. L., J. chem. Soc. London (I) **1935**, 492, siehe auch HALFORD, J. O. und ANDERSON, L. C., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 736.

verschwand das Kohlensuboxyd, und gegen Ende des Prozesses kristallisierte reine Deuteromalonsäure aus. Bei sorgfältiger Arbeit und einem genügend großen Wasserüberschuß trat eine Polymerisation und eine Verfärbung des Reaktionsproduktes nicht ein. Das überschüssige D_2O wurde im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende D_4-Malonsäure im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Aus der Deuteromalonsäure wurde die schwere Essigsäure durch Decarboxylieren bei 180° gebildet und durch mehrfache Vakuumdestillation rein erhalten. Eine Titration mit Na_2CO_3-Lösung ergab einen Gehalt von $99{\cdot}8_2$% an CD_3COOD.

2. Elektrolyse und Gasanalyse. Die Elektrolyse erfolgte in dem in Fig. 1a dargestellten Elektrolyseur E, der ungefähr 4 cm³ Flüssigkeit faßte. Sie wurde an blanken Platinelektroden von etwa 2·5 cm² Fläche und einem Abstand von 4 mm vorgenommen. Während der Elektrolyse wurde mit Eis gekühlt, um stets dieselben Temperaturbedingungen zu haben.

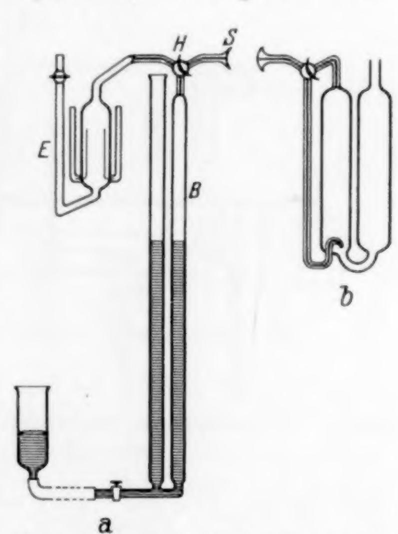


Fig. 1. a) Elektrolyseur. b) Gaspipette.

Aus dem in der Bürette B aufgefangenen Elektrolysengas entfernten wir zunächst das Kohlendioxyd in einer Kalilaugenpipette (Fig. 1b), die es erlaubte, das Gas beliebig oft durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchzuspülen. Um den toten Raum möglichst klein zu halten und eine gute Beweglichkeit der einzelnen Apparateteile gegeneinander zu haben, konnte die Bürette an die Absorptionsgefäße bzw. an die weitere Analysenapparatur durch einen Normalkugelschliff S angeschlossen werden.

Nach Ansetzen der Bürette an die Analysenapparatur (Fig. 2) wurde diese bis zum Dreiweghahn H (in Fig. 1a) an der Bürette evakuiert und das Gas in das Ausfriergefäß A von etwa 50 cm³ Inhalt eingelassen. Der Druck p_1 des Gases wurde am Kapillarmanometer M abgelesen, wobei sich die Ausfriertasche A auf 0° befand. Darauf kondensierten wir das gesamte Äthan durch einstündiges Kühlen von A mit flüssiger Luft und pumpten den Wasserstoff samt etwa

bei der Elektrolyse gebildetem Kohlenoxyd und Sauerstoff ab. Schließlich wurde wieder der Druck p_2 abgelesen, der sich bei 0° einstellte. Aus den beiden Druckablesungen berechnet sich das Verhältnis Äthan/Restgas $= p_2/(p_1 - p_2)$.

3. Gasdichtemessung. Die Bestimmung der Dichte des Äthans geschah mit Hilfe einer Mikroschwebewaage. Dazu wurde das Gas zunächst in dem kleinen Vorratsgefäß V von 2 cm³ Inhalt ausgefroren, während A auf $-80°$ gekühlt war, um Feuchtigkeitsspuren zurückzuhalten. Dann wurde die Nullstellung der Gaswaage, d. h. der Druck, bei dem sich die Waage im Gleichgewicht befand, mit Hilfe von

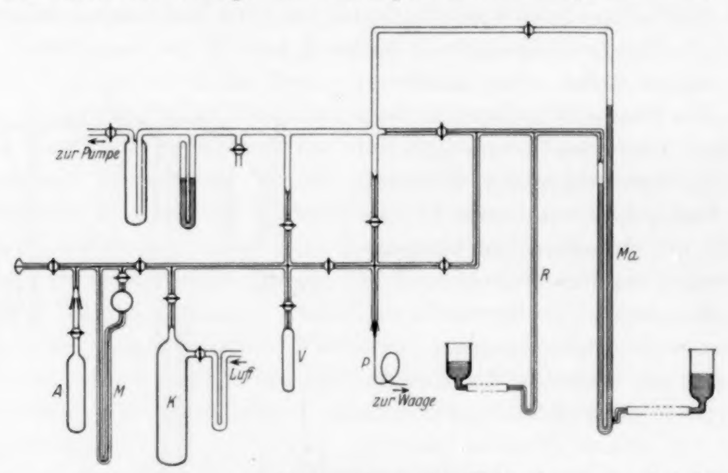


Fig. 2. Analysenapparatur zur Untersuchung des Elektrolysengases bei der Zersetzung von Deuteroessigsäure.

getrockneter, CO_2-freier Luft aus dem Kolben K ermittelt. Nach dem Abpumpen der Luft wurde der Gleichgewichtsdruck für das Äthan bestimmt und nach der Rückkondensation desselben in V erneut eine Nullpunktsbestimmung mit Luft zur Kontrolle vorgenommen. Auf diese Weise konnten mit derselben Äthanprobe eine Reihe von Dichtemessungen ausgeführt und jede Einzelbestimmung zwischen Eichmessungen mit Luft eingeschlossen werden.

Die abgelesenen Drucke für die untersuchten Gase verhalten sich umgekehrt wie die Gasdichten, woraus sich unter Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Zustand die Molekulargewichte berechnen lassen, wenn man das Molgewicht der Luft als bekannt ansieht. Wir benutzten als Normalwert für 0° und 760 mm ein reales

Molgewicht von 28·98 für Luft, das sich bei unseren Versuchsbedingungen auf 28·96$_5$ reduzierte. Die von STOCK und seinen Mitarbeitern aufgefundenen Dichteschwankungen der Luft sind nicht so groß, daß dadurch unsere Ergebnisse merklich beeinflußt werden können.

Die Drucke ließen sich am Manometer *Ma* auf ±0·1 mm genau ablesen. Die letzte Feineinstellung des Druckes erfolgte durch Verschieben des Quecksilberfadens im Kapillarrohr *R*.

Die Schwebewaage (Fig. 3)[1]) stand durch eine Stahlkapillare *P* mit der Analysenapparatur in Verbindung. Dadurch wurde die Übertragung von Erschütterungen, die schon durch die Bedienung der Glashähne unvermeidlich waren, auf ein Minimum herabgesetzt. Die Waage wurde an einem Ständer angebracht, der auf Filzunterlagen ruhte und mit Bleiklötzen beschwert war. Unter diesen Bedingungen machte sich die Gebäudeunruhe nur noch sehr wenig bemerkbar. In Zukunft soll aber die Waage, die bis jetzt auf einem schweren Laboratoriumstisch in einem nichtunterkellerten Nordzimmer stand, ihren Platz auf einem Betonsockel finden.

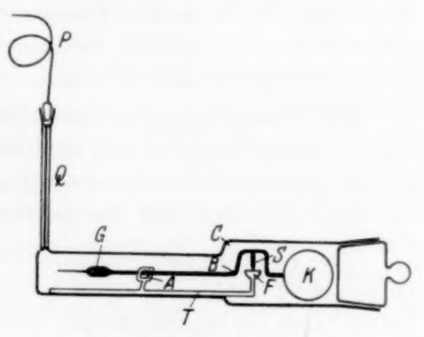


Fig. 3. Mikroschwebewaage.

Der Träger *T* des Waagebalkens und der 0·8 mm dicke Waagebalken selbst mit der Hohlkugel *K* (Volumen ~ 0·38 cm³) und dem Gegengewicht *G* bestanden aus Quarzglas. Das Gewicht des gesamten Balkens mit der Kugel betrug rund 0·4 g. Das Ende des Gegengewichtes war zu einer sehr feinen Quarzspitze ausgezogen, die durch ein Ablesemikroskop mit einem Okularmikrometer beobachtet werden konnte. Der Waagebalken ruhte mit der 1 mm breiten Schneide *S*[2]) auf der eben geschliffenen und polierten Kalotte *F* auf, die an den Halter *T* angeschmolzen war. Der Halter selbst war

---

[1]) Wegen Literatur über Schwebewaagen vgl. z. B.: STEELE, P. und GRANT, K., Proc. Roy. Soc. London (A) **82** (1909) 580. ASTON, F. W., Proc. Roy. Soc. London (A) **89** (1914) 440. STOCK, A. und RITTER, G., Z. physik. Chem. **119** (1926) 333. LEHRER, E. und KUSS, E., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 73. [2]) Herrn Mechanikermeister Erich Holz verdanken wir die geschickte Herstellung einer tadellosen Quarzschneide. Die Verwendung von zwei Nadelspitzen an Stelle der Schneide hatte sich vermutlich wegen der Kleinheit der Waage nicht bewährt.

am Boden des Glasgefäßes C mit Picein festgekittet. Die Schwingungen des Waagebalkens wurden durch den Anschlag A begrenzt, der gleichzeitig als Arretierung diente. Es erwies sich als zweckmäßig, keine größeren Ausschläge als 1° zuzulassen. Um bei einem Abrutschen des Waagebalkens eine Beschädigung der sehr empfindlichen Schneide zu verhindern, wurde durch zwei in der Figur nicht gezeichnete Quarzarme der seitliche Spielraum begrenzt.

In der Kapillare Q vor dem Gefäß C befand sich ein Golddraht und in C selbst war in der Nähe der Kugel K ein Goldblech eingeführt, um Quecksilberdämpfe abzufangen, deren Kondensation auf der Kugel sehr störend ist. Weiter war in einem kleinen Glasröhrchen, das in C lag, ein Mesothorpräparat eingeschmolzen und das Innere von C mit Hilfe des Golddrahtes leitend mit dem Metallhalter verbunden, um elektrische Aufladungen zu verhindern.

Die Waage stand in einem Holzkasten, der mit einem Fenster für die Beleuchtung, sowie mit Öffnungen für ein Thermometer und das Ablesemikroskop versehen war. Die Temperatur im Innern des Kastens blieb während der Messungen auf ±0·05° konstant.

Das Volumen des Glasgefäßes samt den kapillaren Zuleitungen betrug rund 7 cm³. Da der Gleichgewichtsdruck der Waage für Luft bei 350 mm Hg lag, brauchten wir für eine Messung nur etwa 3·5 bis 4 cm³ Gas von Atmosphärendruck. Durch Heben des Quecksilbermeniscus im Manometer Ma (Fig. 2) wurde dafür gesorgt, daß das tote Volumen im Manometer möglichst klein blieb. Da es sich später herausstellte, daß die Genauigkeit der Manometerablesung nicht ganz ausgenutzt werden konnte, dürfte es möglich sein, die notwendige Gasmenge durch Wahl eines niedrigeren Gleichgewichtsdruckes auf 2 bis 2·5 cm³ zu reduzieren.

Mit Hilfe der Feinreguliereinrichtung R wurden innerhalb des Gleichgewichtsbereiches Ablesungen für verschiedene Drucke gemacht, und zwar wurden diese sowohl von der Seite zu großen als auch zu kleinen Druckes her eingestellt, um durch Mittelbildung die Fehler zu beseitigen, die durch Reibung der Waage bzw. durch Hängenbleiben des Quecksilbers im Manometer bedingt waren.

4. Fehlergrenzen. Mit der Waage konnten noch Änderungen des Auftriebes erkannt werden, die einer Belastung von $5 \cdot 10^{-8}$ g entsprechen. Höhere Empfindlichkeiten waren durchaus möglich; nur wurde die Waage dann leicht labil. Die erreichbare Genauig-

keit bei der Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes war an verschiedenen Tagen nicht dieselbe. Stets war es möglich, eine Genauigkeit von ±0·3 mm einzuhalten. Unter besonders günstigen Bedingungen konnte auch mit einer Reproduzierbarkeit von ±0·2 mm gerechnet werden. Das entspricht einer Genauigkeit von 1 bis 1·5‰ im Molekulargewicht des Äthans. Man kann also den Austausch eines *D*-Atoms gegen ein *H*-Atom unter 130 *D*-Atomen noch sicher nachweisen.

C. Ergebnisse und Diskussion.

Die zur Äthanbildung führende Reaktion wird stets von einer Reihe von anodischen Nebenvorgängen begleitet, die durch eine schrittweise Verbrennung und Decarboxylierung der Essigsäure erklärt werden können. Es entstehen dabei Methylacetat, Methylalkohol, Formaldehyd und Kohlenoxyd neben Sauerstoff und Spuren von Äthylen. Aus den Versuchen verschiedener Autoren geht hervor, daß hohe Acetationenkonzentration und hohe anodische Überspannung für die Äthanbildung besonders günstig sind. Dies ist verständlich, da das Abscheidungspotential der Acetationen über dem der Hydroxylionen liegt und eine hohe Überspannung somit für eine reichliche Bildung von Acetoxylradikalen vorteilhaft ist. Die Rekombination der aus dem Acetoxyl entstehenden Methylgruppen liefert aber direkt das Äthan.

Die von uns gewählten Versuchsbedingungen, wie die Verwendung blanker Platinelektroden und die Einhaltung tiefer Temperatur sind grundsätzlich für die Äthanbildung günstig, da sie eine gute Überspannung gewährleisten. Andererseits werden etwaige Austauschreaktionen sich um so eher bemerkbar machen, je geringer die Wahrscheinlichkeit für eine Vereinigung der Methylradikale ist. Wir haben daher auch Versuche bei kleiner Stromdichte und kleiner Acetationenkonzentration durchgeführt, also unter Bedingungen, die für die Äthanbildung besonders ungünstig sind.

Aus unseren Ergebnissen, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind, geht nun eindeutig hervor, daß die Zusammensetzung des Äthans allein durch die Natur der Acetationen bedingt wird und unabhängig von der isotopen Zusammensetzung des verwendeten Wassers ist.

Abgesehen von Versuch 4 und 6 verhalten sich Kohlendioxyd : Äthan : Restgas, das vorzugsweise aus kathodischem Wasser-

Tabelle 1. Ergebnisse der Messungen.

Zusammensetzung des Elektrolyten	Stromdichte in A/cm²	Zusammensetzung des Elektrodengases in Proz.			Molekulargewicht des Äthans gef. (reduziert auf ideales Verhalten)	Mittel
		CO_2	Äthan	Restgas		
1. 20% CH_3COOH in H_2O	0·042	49·1	23·3	27·6	30·07 30·05 30·08	30·07
2. 20% CH_3COOH in H_2O	0·084	47·5	22·1	31·4	29·98 30·02	30·00
3. 20% CD_3COOD in H_2O	0·042	48·9	24·1	27·0	36·09 36·13 36·11	36·11
4. 4% CD_3COOD in H_2O	0·0075	38·6	16·5	45·9	36·14 36·11	36·13
5. 20% CH_3COOH in D_2O	0·042	48·6	23·0	28·4	30·03 30·09	30·06
6. 20% CD_3COONa in H_2O	0·042	25·9	12·8	61·3	36·11 36·07 36·08	36·09

stoff besteht, angenähert wie 2 : 1 : 1. Daraus folgt, daß in diesen Fällen der größte Teil der entladenen Acetatradikale unter Äthanbildung weiterreagiert. Wegen der nebenher verlaufenden Verbrennung der Essigsäure sind die Ausbeuten an CO_2 und Restgas bezogen auf Äthan zu hoch. Wie die Versuche 1 und 3 zeigen, verhält sich die Deuteroessigsäure in dieser Beziehung genau so wie die leichte Essigsäure. Die Versuche 4 und 6 sind absichtlich unter für die Äthanbildung ungünstigen Bedingungen durchgeführt. Neben der Äthansynthese spielen dann andere Prozesse eine wesentliche Rolle, und zwar bei 4 (geringe Konzentration und kleine Stromdichte) außer der schon erwähnten Verbrennung noch die Abscheidung von Sauerstoff und bei Versuch 6 vor allem die Bildung von Methylalkohol [1]).

Aus den gefundenen Molekulargewichten ergibt sich einwandfrei, daß die Wasserstoffatome der Methylgruppe bei der Bildung von Äthan in keinem Falle in merkbarer Weise ausgetauscht werden. In der Tat dürfte von den D-substituierten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe das Deuteroäthan C_2D_6 weitaus am bequemsten rein zugänglich sein, da man es einfach durch Elektrolyse von schwerer

[1]) Vgl. z. B.: Förster, F. und Piguet, A., Z. Elektrochem. **10** (1904) 729. Preuner, G., Z. physik. Chem. **59** (1907) 670. Hofer, W. und Moest, M., Liebigs Ann. Chem. **323** (1902) 28.

Essigsäure in leichtem Wasser erhält. Die Mittelwerte der Molekulargewichte im idealen Gaszustand und ihr mittlerer Fehler sind[1]):

C_2H_6	C_2D_6
30·04 ± 0·02 gef. (30·07 ber.)	36·11 ± 0·01 gef. (36·10 ber.)

Das Verhalten des Methylradikals zeigt also, daß eine Austauschreaktion nach dem Schema

$$CD_3 + H_2O \rightleftarrows CD_2H + HDO,$$

die energetisch an sich möglich wäre, nicht stattfindet. Abgesehen von einer Hemmung durch eine relativ hohe Aktivierungswärme, kann dieses Verhalten von einer ziemlich festen Bindung der Methylradikale an der Platinoberfläche herrühren. Trotz einer solchen adsorptiven Bindung kann die zweidimensionale Beweglichkeit der Methylgruppen groß genug sein, um eine genügend schnelle Rekombination zu Äthan zu gestatten.

Vermutlich dürfte die Aktivierungswärme obiger Reaktion mindestens in derselben Größenordnung wie die der Austauschreaktion

$$D + H_2O \rightleftarrows H + HDO$$

liegen, die von GEIB und STEACIE im Dampfzustand zu ~12 kcal bestimmt wurde[2]). Jedenfalls zeigt das Methylradikal ein völlig analoges Verhalten wie atomarer Wasserstoff, der nach Versuchen von WIRTZ und BONHOEFFER[3]) bei Raumtemperatur mit flüssigem Wasser ebenfalls nicht in Austausch tritt.

Es wäre noch von Interesse, die Zusammensetzung des bei der Elektrolyse gebildeten Methanols zu untersuchen. Wenn auch hier kein Austausch erfolgt, so ergäbe sich die Möglichkeit, den Alkohol CD_3OH und anschließend seine umsatzfähigen Halogenester verhältnismäßig einfach darzustellen.

---

[1]) Das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde zur Berechnung der theoretischen Werte zu 12·01 — dem heute wahrscheinlichsten Wert — eingesetzt.

[2]) GEIB, K. H. und STEACIE, E. W. R., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 215.

[3]) WIRTZ, K. und BONHOEFFER, K. F., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 108.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Die vermeintliche Allotropie des flüssigen Benzols.

Von

Ernst Cohen und **J. S. Buij.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 1. 37.)

Es wurde der experimentelle Nachweis geliefert, daß, im Gegensatz zu der Auffassung von MENZIES und LACOSS u. a., daß flüssiges Benzol den allotropen Stoffen beizuzählen sei, weder die Dichten im Temperaturintervall 20° bis 60° C, noch die spezifischen Wärmen dieser Flüssigkeit zwischen 8° bis 24° C, zu einer solchen Annahme berechtigen.

Einleitung.

Vor einigen Jahren wiesen ERNST COHEN und L. C. J. TE BOEKHORST[1]) nach, daß der Schluß von M. WOLFKE und J. MAZUR, daß flüssiges Nitrobenzol allotrop sei, sich nicht aufrechterhalten läßt.

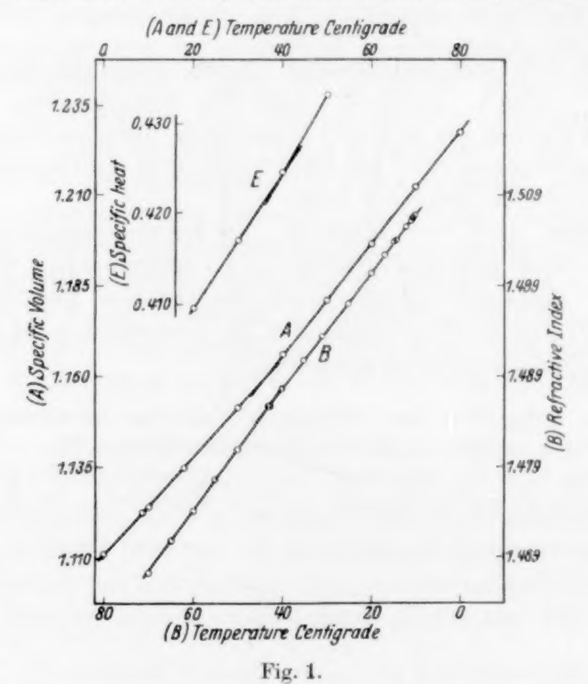


Fig. 1.

[1]) COHEN, E. und TE BOEKHORST, L. C. J., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 241.

Noch bevor Ernst Cohen und te Boekhorst ihre diesbezüglichen Messungen publiziert hatten, erschien eine theoretische Abhandlung von Alan W. C. Menzies und D. A. Lacoss[1]), in welcher sie aus dem Verlauf der Kurven (Fig. 1), welche die Temperaturabhängigkeit der Dichte, bzw. der DK, des Schmelzdruckes, der spezifischen Wärme, des Brechungsindex, der Viscosität, des Dampfdruckes des Benzols darstellen, auf die Existenz zweier allotropen Formen dieser Flüssigkeit mit einem Umwandlungspunkt bei 40° C schließen. Dabei verwendeten sie nicht eigene Versuche zur Festlegung jener Abhängigkeit, sondern solche, welche in der Literatur beschrieben waren. Da eingehendes Studium jener Daten unseren Zweifel an deren Richtigkeit erweckte, entschlossen wir uns, die Abhängigkeit der Dichte und der spezifischen Wärme des flüssigen Benzols von der Temperatur an einem möglichst reinen Objekte zu studieren.

Das Temperaturintervall, über welches sich die Dichtemessungen erstrecken, war 20° bis 60° C, während die Messungen der spezifischen Wärmen das Intervall 8° bis 24° C umfassen[2]).

Erstes Kapitel.

1. Darstellung von reinem Benzol[3]).

1. Obwohl das von Th. W. Richards und Mitarbeitern[4]) befolgte Reinigungsverfahren des Benzols, welches zu einem Produkt mit scharf reproduzierbarem Schmelzpunkt (5·493 ± 0·008° C bei 1 Atm. Druck) führte, ein empfehlenswertes sein dürfte, haben wir dasselbe dennoch nicht verwendet, weil dasselbe bei der Darstellung größerer Mengen zu viel Zeit fordert und das von Richards befolgte Destillieren von Natrium zur Bildung von Spuren von Phenylnatrium führen kann.

Unser Ausgangsmaterial war Benzol „Kahlbaum zur Analyse", welches Thiophen- und Schwefelkohlenstofffrei war. Mehrere Liter desselben unterwarfen wir der fraktionierten Kristallisation (D. B., S. 16ff.). Nach fünfmaligem Ausfrieren betrachteten wir die Reinigung vorläufig als genügend und brachten die Flüssigkeit in eine Flasche aus braunem Glase. In dieser schüttelten wir das Benzol

[1]) Menzies, A. W. C. und Lacoss, D. A., Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **18** (1932) 144. [2]) Vgl. auch Cohen, E. und Buij, J. S., Proc. Acad. Amsterdam **37** (1934) 55, 198, 278. [3]) Einzelheiten finden sich in der Dissertation von J. S. Buij (Utrecht 1936, S. 15ff.), welche wir weiterhin mit D.B. andeuten werden. [4]) Richards, Th. W. und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **36** (1914) 1825.

mit vorher geschmolzenem Chlorcalcium während mehrerer Stunden auf der Schüttelmaschine und gossen es in eine zweite Flasche aus solchem Glase, welche Phosphorpentoxyd enthielt. Mit diesem blieb die Flüssigkeit mehrere Tage in Berührung; von Zeit zu Zeit schüttelten wir die Flasche. Nunmehr destillierten wir das Benzol von Phosphorpentoxyd in eine größere Anzahl von Vorratsfläschchen (Inhalt etwa 100 cm³), welche wir sofort mittels eines mit P_2O_5 gefüllten Trockenrohres verschlossen. Sodann tauchte man die Vorratsflaschen in ein mit Alkohol und festem Kohlendioxyd gefülltes Dewarsches Gefäß (Temperatur etwa $-78°$ C) und schmolz dieselben zu, sobald das Benzol jene Temperatur angenommen hatte. Unsere Vorräte wurden im Dunkeln aufgehoben bis zu dem Augenblicke, in welchem dieselben zu den betreffenden Versuchen verwendet wurden.

2. Bestimmung des Schmelzpunktes und des Siedepunktes des reinen Benzols.

2. Von einem Teil unseres reinsten Benzols ermittelten wir den Schmelzpunkt in einem Beckmannschen Gefrierapparat (der Nullpunkt des verwendeten Thermometers war an reinstem Eis sorgfältigst bestimmt). Wir fanden dafür $5\cdot48 \pm 0\cdot01°$ C, während Th. W. Richards den Wert $5\cdot493 \pm 0\cdot008°$ C angibt. Der Siedepunkt ergab sich zu $80\cdot2°$ C bei 760 mm Druck (dt/dp zu 0·05 Grad/mm). Bei diesen Bestimmungen kam ein Anschützsches Thermometer zur Verwendung, welches im Temperaturintervall 77° bis 82° C mit einem von der PTR. zu Berlin-Charlottenburg geeichten Normalthermometer verglichen war (für Einzelheiten siehe D. B., S. 18ff.).

3. Nach Abschluß der später zu erörternden Dichtebestimmungen ermittelten wir den Schmelzpunkt des dazu verwendeten Benzols dann und wann aufs neue unter Benutzung der von Ernst Cohen und te Boekhorst[1]) beschriebenen Apparatur, wobei wir denselben stets um ein geringes niedriger fanden ($5\cdot47 \pm 0\cdot01°$ C), woraus sich ergibt, daß das Benzol in dem Schmelzpunktapparat dennoch etwas Feuchtigkeit aufgenommen hatte. Dies nimmt nicht wunder, da Spuren Wasserdampf, welche sich eventuell in dem Raume oberhalb der kalten Flüssigkeit befinden, in derselben kondensieren können.

---

[1]) Cohen, E. und te Boekhorst, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 241, § 1ff.

3. Bestimmung des Brechungsexponenten des reinen Benzols.

4. Nachdem unser für die Dichtebestimmungen verwendetes Benzol während $1^1/_2$ Jahren in einer zugeschmolzenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt worden war, fanden wir für $n_D^{25^\circ}$ mittels des PULFRICHschen Apparates den Wert 1·4979[4], während ein vor Jahren von Herrn Prof. SCHOORL hierselbst dargestelltes Präparat den Wert 1·4979[5] ergab. Dieses Präparat war seinerzeit durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation hergestellt und sodann scharf getrocknet. Es stellte sich ferner heraus, daß Spuren Wasser einen merklichen Einfluß auf den Brechungsexponenten nicht üben: für ein Präparat, welchem 0·04 Gewichtsproz. Wasser zugesetzt waren, ergab sich $n_D^{25^\circ}$ zu 1·4979[4]. Der Brechungsexponent ist also in diesem Fall nicht als ein scharfes Kriterium für den Wassergehalt zu betrachten (vgl. auch § 10 und § 27).

Zweites Kapitel.

Die Dichtebestimmungen.

A. Das Pyknometer-Dilatometer.

5. Da unsere Dichtebestimmungen im Temperaturintervall 20° bis 60° C ausgeführt werden sollten und das Benzol bei 20° C bereits einen Dampfdruck von etwa 70 mm Quecksilber aufweist, da es ferner Kautschuk angreift und leicht Wasserdampf aus der Atmosphäre aufnimmt, konstruierten wir zur Umgehung der Übelstände, welche diese Tatsachen nach sich ziehen, den in Fig. 2 abgebildeten Apparat. Wir führten zur Kontrolle stets Doppelbestimmungen aus, wobei zwei Apparate verwendet wurden. Das Reservoir *A* faßt etwa 35 cm³; der innere Durchmesser des Rohres *B* betrug etwa 2 mm, dessen Länge etwa 8 cm. Auf dem Rohre ist eine Millimeterteilung eingeätzt. Mittels des Schliffes *X* läßt sich der Trichter *C* auf *B* setzen. Der Glasstöpsel *Z* dient zum Verschließen von *B*, während der Glasstöpsel *T*, welchen man statt *D* auf *C* setzen kann, zum Abschließen dieses Trichters benutzt wird. *M* stellt die das reine Benzol enthaltende Vorratsflasche dar, *Q* einen Schliff, der uns in Stand setzte, das mit P_2O_5 gefüllte Trockenrohr *R* mit *N* zu verbinden (über Einzelheiten, die Reinigung des Apparates betreffend, vgl. D. B., S. 23).

B. Die Wägungen und die Regulierung der Versuchstemperaturen.

6. Sämtliche Wägungen wurden auf einer BUNGEschen Waage mit Spiegelablesung (bis auf 0·1 mg) ausgeführt und auf das Vakuum redu-

ziert. Die verwendeten Messinggewichte kontrollierten wir in bekannter Weise nach dem von TH. W. RICHARDS[1]) beschriebenen Verfahren.

7. Für Einzelheiten, die Regulierung der Versuchstemperaturen betreffend, verweisen wir auf D. B., S. 24ff. Hier sei darüber nur folgendes bemerkt: Die Pyknometer-Dilatometer befanden sich in einem 30 Liter fassenden Wasserthermostaten, dessen Temperatur durch Erwärmen mittels eines ARGANDschen Brenners, bzw. durch Zugabe von Eiswasser innerhalb 0·015° konstant gehalten wurde.

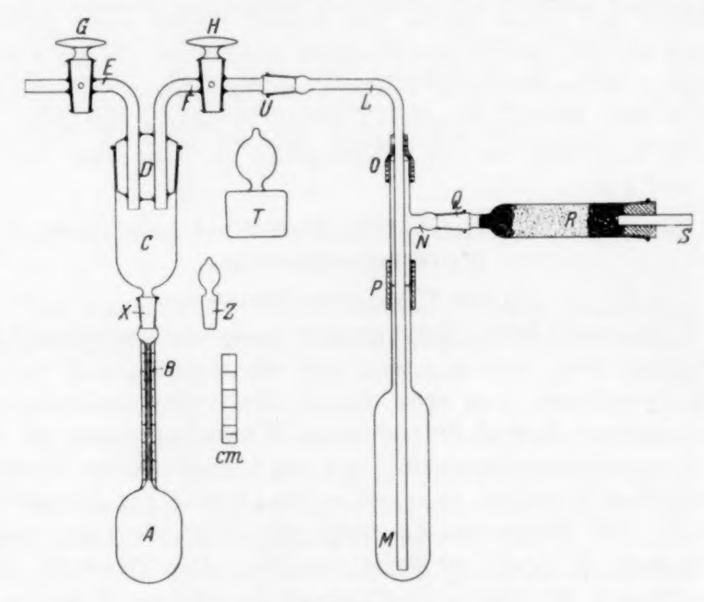


Fig. 2.

Die Temperaturschwankungen ließen sich an einem BECKMANNschen Thermometer ablesen. Die eigentliche Temperaturmessung erfolgte mittels eines in $^1/_{10}$ Grad geteilten, von der PTR. geeichten Thermometers, welches Hundertstel Grade zu schätzen erlaubte.

C. Das Eichen der Pyknometer-Dilatometer.

8. Durch Auswägen mit luftfreiem, destilliertem Wasser ermittelten wir bei den verschiedenen Versuchstemperaturen das Volumen des Reservoirs A (Fig. 2) und kalibrierten das Rohr B bei jenen Temperaturen. Bei den Füllungen mit Benzol, speziell bei

[1]) RICHARDS, TH. W., Z. physik. Chem. **33** (1900) 605.

höherer Temperatur, empfiehlt es sich jedoch, die Flüssigkeit nur wenig oberhalb des Reservoirs A zu bringen, weil dann ein Verlust durch Verdampfen (wie spezielle Versuche ergaben) nicht eintritt.

Einzelheiten, sowie die Art und Weise, in welcher wir unsere Apparate mit Benzol füllten, sind in D. B., S. 26 bis 33, beschrieben.

D. Die definitiven Dichtebestimmungen des reinen Benzols.

9. Wie bereits oben betont, führten wir unsere Messungen mittels zweier Apparate (1 und 2) aus. Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1. Dichte des reinen Benzols bei verschiedenen Temperaturen.

t	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ (1)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ (2)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ (2)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ (1)
20·00	0·87909	0·87908		
24·00	0·87481	0·87486		0·87487
28·00	0·87061	0·87057		0·87058
32·00	0·86628	0·86620		0·86626
36·00	0·86201	0·86210		0·86204
40·00	0·85762	0·85773	0·85773	
44·00	0·85344	0·85341		0·85344
48·00	0·84903	0·84918		0·84913
52·00	0·84462	0·84471		0·84469
56·00	0·84030	0·84032		0·84033
60·00	0·83601	0·83599	0·83607	

10. Nach Abschluß unserer calorimetrischen Bestimmungen (vgl. weiter unten), trockneten wir das dazu verwendete Präparat über P_2O_5 und destillierten es von demselben. Wir fanden $d_{4^\circ}^{20·0^\circ} = 0·87909$ (im Pyknometer-Dilatometer 2). Einen anderen Teil dieses Präparates schüttelten wir mit 0·04 Gewichtsproz. Wasser, bis das Gemenge homogen geworden war. Es ergab sich, $d_{4^\circ}^{20·0^\circ}$ zu 0·87905 bzw. 87908 (2). Hieraus läßt sich ersehen, daß Spuren Wasser bei 20° C keinen merklichen Einfluß auf die Dichte des Benzols üben.

11. Wie sich aus Tabelle 2 ergibt, lassen sich die experimentell ermittelten Werte der Dichte zwischen 20° und 60° C mittels einer linearen Gleichung (A) als Temperaturfunktion innerhalb der Versuchsfehler darstellen, während eine quadratische Gleichung (B) einen noch etwas besseren Anschluß zeigt. Beide Gleichungen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet[1])

$$d_{4^\circ}^{t^\circ} = 0·87919 - 0·0010773\ (t-20) \qquad (A)$$

$$d_{4^\circ}^{t^\circ} = 0·879084 - 1·05949\ (t-20)\cdot 10^{-3} - 4·46\ (t-20)^2\cdot 10^{-7}. \qquad (B)$$

[1]) Es wurde unsere erste Versuchsreihe mit einem geringeren Gewicht in Rechnung gebracht, als die folgenden, da dieselbe in mancher Hinsicht mehr

Tabelle 2. Dichte des reinen Benzols bei verschiedenen Temperaturen.

t	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ (gef.)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ (ber.) nach Gl. (A)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ ber. — $d_{4^\circ}^{t^\circ}$ gef. $\cdot 10^5$ (A)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ (ber.) nach Gl. (B)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ ber. — $d_{4^\circ}^{t^\circ}$ gef. $\cdot 10^5$ (B)
20·00	0·87909	0·87919	+10	0·87908	−1
24·00	0·87485	0·87488	+3	0·87484	−1
28·00	0·87058	0·87057	− 1	0·87058	0
32·00	0·86624	0·86626	+ 2	0·86631	+7
36·00	0·86206	0·86195	−11	0·86202	−4
40·00	0·85769	0·85764	− 5	0·85772	+3
44·00	0·85343	0·85333	−10	0·85340	−3
48·00	0·84913	0·84903	−10	0·84907	−6
52·00	0·84469	0·84472	+ 4	0·84472	+4
56·00	0·84032	0·84041	+ 9	0·84036	+4
60·00	0·83602	0·83610	+ 8	0·83599	−3

Drittes Kapitel.

A. Vergleich unserer Ergebnisse mit denen anderer Autoren.

12. Über die Dichte des flüssigen Benzols bei gegebener Temperatur finden sich in der Literatur weit auseinanderliegende Werte. Es hat keinen Sinn, diejenigen Bestimmungen in Betracht zu ziehen, welche vor dem Jahre 1883 ausgeführt wurden, da es erst in jenem Jahre VICTOR MEYER gelang nachzuweisen, daß die meisten aus dem Steinkohlenteer dargestellten Präparate Thiophen enthielten[2]). Für unsere Zwecke sind nur diejenigen Untersuchungen von Bedeutung, welche sich über ein größeres Temperaturintervall erstrecken. Dies gilt für die in Tabelle 3 zusammengestellten. Zwecks bequemeren Vergleichs mit unseren Ergebnissen berechneten wir mittels linearer Interpolation aus den vorhandenen Werten die Dichten bei den verschiedenen Temperaturen. Die von KALFF gefundenen Dichten weichen dermaßen von den übrigen ab, daß hier wohl ein Versehen vorliegen muß. Wahrscheinlich hat der Autor das Gewicht des Benzols nicht auf Vakuum reduziert.

orientierender Art war und zu verschiedenen Verbesserungen in der Versuchstechnik führte. Die in Tabelle 2 aufgeführten d-Werte (außer denen für 40° und 60° C) sind das Mittel von d der ersten + 2d der zweiten + $2d$ der dritten Versuchsreihe.

[1]) Die Literatur vor dem Jahre 1883 gibt SYDNEY YOUNG, J. chem. Soc. London 55 (1889) 486. Über diejenige von 1883—1935 vgl. D. B., S. 37ff.

Tabelle 3. Dichte des Benzols ($d_{4°}^{t°}$) bei verschiedenen Temperaturen.

Autorname[1])	Temperatur in ° C				
	20	30	40	50	60
Young (1889)	0·8790	0·8685	0·8576	0·8466	0·8357
Patterson (1902)	0·8789	0·8683	0·8575	0·8466	
Biron (1910)	0·8786^5	0·8680	0·8572	0·8464	0·8355
Tyrer (1914)	0·8788	0·8680	0·8573	0·8465	0·8357
Meyer und Mylius (1920)	0·8790	0·8679	0·8578	0·8468	0·8352
Kalff (1924)	0·8781	0·8659	0·8555	0·8456	0·8347
Timmermans und Martin (1926)	0·8789^5	0·8684			0·8360^5
Pesce (1935)	0·8790	0·8683	0·8574	0·8465	0·8355
Cohen und Buij (1936)	0·8791	0·8684	0·8577	0·8469	0·8360

B. Anforderungen, welche an eine genaue Dichtebestimmung des Benzols zu stellen sind.

13. Bevor wir die Ergebnisse der obengenannten Autoren prüfen, sei der dabei anzulegende Maßstab näher erörtert.

Erst dann berechtigt eine derartige Untersuchung zu den von Menzies und Lacoss gezogenen Schlüssen, falls dieselbe folgenden Anforderungen genügt:

1. Das verwendete Präparat muß gründlich gereinigt sein.
2. Der Schmelzpunkt desselben sei 5·49° ± 0·02° C.
3. Der zur Dichtebestimmung verwendete Apparat soll während der Messungen gut verschlossen sein.
4. Der Inhalt desselben sei nicht geringer als etwa 20 cm³.
5. Die verwendeten Thermometer seien genau kontrolliert.
6. Es sollen Doppelbestimmungen ausgeführt werden, wenn möglich mit zwei Apparaten.

Wir glauben, daß unsere Bestimmungen diesen Anforderungen entsprochen haben, wogegen wir beim eingehenden Studium der oben verzeichneten Untersuchungen (vgl. D. B., S. 40ff.) den Eindruck erhielten, daß nicht ein einziger der älteren Autoren[1]) sämtlichen zu stellenden Anforderungen Genüge geleistet hat.

C. Diskussion der Mitteilungen von Menzies und Lacoss.

14. Diese Autoren schließen[2]) auf Allotropie beim flüssigen Benzol auf Grund einer (vermeintlichen) plötzlichen Änderung des Temperaturkoeffizienten der Dichte dieser Flüssigkeit bei etwa 40° C.

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 276. [2]) Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 18 (1932) 144.

Wir haben bereits früher[1]) darauf hingewiesen, daß selbst falls tatsächlich ein Knick in der Dichte-Temperaturkurve vorläge, daraus nicht auf Allotropie geschlossen werden darf. Ein solcher Schluß wäre erst dann berechtigt, falls sich in der genannten Kurve eine Diskontinuität nachweisen ließe.

15. MENZIES und LACOSS legen ihren Betrachtungen die Dichtebestimmungen von SYDNEY YOUNG[2]) sowie diejenigen von JULIUS MEYER und MYLIUS[3]) zugrunde.

In unserer vorläufigen Mitteilung[1]) zeigten wir, daß die von diesen Autoren ermittelten Dichten sich im Temperaturintervall 20° bis 60° C innerhalb der Versuchsfehler mittels kontinuierlich verlaufender Kurven darstellen lassen, daß ein Knick in denselben somit nicht vorliegt.

16. Merkwürdigerweise zogen MENZIES und LACOSS die Untersuchungen von PATTERSON[4]) sowie die von BIRON[5]), welche den soeben genannten an die Seite zu stellen sind, nicht in den Kreis ihrer Betrachtungen.

17. Wir haben bereits früher[1]) nachgewiesen, daß sich die Ergebnisse der BIRONschen Messungen zwischen 10° und 70° C mittels einer glattverlaufenden Kurve darstellen lassen.

18. Die Bestimmungen von PATTERSON deuten ebenfalls in keinerlei Weise auf einen unregelmäßigen Verlauf der Dichte-Temperaturkurve.

19. Auch die Arbeit von TYRER[6]) wird von MENZIES und LACOSS außer Betracht gelassen. TYRER gibt für das spezifische Volumen des Benzols als Temperaturfunktion zwei quadratische Kurven und zwar eine für das Gebiet 12° bis 50° C, eine zweite für dasjenige zwischen 50° und 80° C. Die Tatsache, daß sich der Verlauf nicht mittels einer einzigen Kurve darstellen läßt, legt er indes keine Bedeutung bei, wie sich aus folgendem Passus ergibt: "It was exceedingly laborious to find an equation containing four terms on the right hand side to fit the experimental results for the whole temperature range and it was better to find two equations of three terms, each covering a range of not more than 40°." Dieser Autor bringt damit klar zum Ausdruck, daß die Wahl der Gebiete eine vollkommen

[1]) Proc. Acad. Amsterdam **37** (1934) 55. [2]) YOUNG, S., J. chem. Soc. London **55** (1889) 486. [3]) Z. physik. Chem. **95** (1920) 349. [4]) PATTERSON, J. chem. Soc. London **81** (1902) 1097. [5]) BIRON, J. Russ. phys. chem. Soc. **42** (1910) 135. [6]) TYRER, J. chem. Soc. London **105** (1914) 2534.

willkürliche ist, und es kommt ihm nicht in den Sinn, aus den mitgeteilten Tatsachen auf die Existenz eines Knickes bei 50° C zu schließen.

20. Die neueren Untersuchungen von PESCE[1]) ergaben, daß sich die Dichten des Benzols zwischen 25° und 80° C mittels einer einzigen kubischen Gleichung sehr genau darstellen lassen, so daß auch er sich veranlaßt sah, sich gegen die Schlüsse von MENZIES und LACOSS zu wenden.

21. Die „International Critical Tables"[2]) geben im Anschluß an die Messungen von YOUNG und an die von BIRON ebenfalls eine einzige (kubische) Gleichung, welche für das Intervall 11° bis 72° C gilt. MENZIES und LACOSS erwähnen dies nicht. Wenn aber dasselbe Standardwerk zwei Gleichungen für die Dampfdruck-Temperaturkurve des Benzols gibt[3]), von welchen die eine für das Intervall 0° bis 42° C gilt, die andere für 42° bis 100° C, dann glauben sie daraus schließen zu dürfen, daß in der genannten Kurve ein Knick vorhanden ist. Ein derartiges Vorgehen ist wohl als unzulässig zu bezeichnen.

22. Was nunmehr unsere eignen Versuche betrifft, so wiesen wir nach (vgl. § 11), daß die Dichte-Temperaturkurve im Intervall 20° bis 60° C kontinuierlich verläuft.

Berechnet man aus unseren Dichtewerten zwei lineare Gleichungen im Intervall 20° bis 40° C bzw. 40° bis 60° C, so ergibt sich, daß diese die Tatsachen nicht genauer darstellen als unsere Gleichung B es im ganzen Intervall 20° bis 60° C tut.

Diese beiden linearen Gleichungen sind folgende: Im Intervall 20° bis 40° C:

$$d_{4^\circ}^{t^\circ} = 0{\cdot}87911 - 0{\cdot}0010694\ (t-20) \qquad \text{(C)}$$

und im Intervall 40° bis 60° C:

$$d_{4^\circ}^{t^\circ} = 0{\cdot}85774 - 0{\cdot}0010866\ (t-20). \qquad \text{(D)}$$

Aus der Tabelle 4 läßt sich ersehen, daß diese Gleichungen einen besseren Anschluß an die Versuchsdaten als Gleichung (B) nicht geben.

Hiermit ist der Beweis erbracht, daß es keinen Sinn hat, den Verlauf der Dichte des Benzols im Intervall 20° bis 60° C mittels zweier geraden Linien zu beschreiben. Berechnet man durch Gleichsetzung von (C) und (D) die Temperatur, bei welcher ein Knick

[1]) PESCE, Gazz. chim. Ital. **65** (1935) 440. [2]) Intern. Crit. Tables **3** (1928) 29. [3]) Intern. Crit. Tables **3** (1928) 215 und 221.

Tabelle 4. Dichte des Benzols bei verschiedenen Temperaturen berechnet nach den Gleichungen (C) bzw. (D).

t	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ ber. nach Gl. (C)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ ber. nach Gl. (D)	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ gef.	$[d_{4^\circ}^{t^\circ}$ ber. nach Gl. (C) $- d_{4^\circ}^{t^\circ}$ gef.] $\cdot 10^5$	$[d_{4^\circ}^{t^\circ}$ ber. aus Gl. (D) $- d_{4^\circ}^{t^\circ}$ gef.] $\cdot 10^5$
20·00	0·87911		0·87909	+2	
24·00	0·87483		0·87485	−2	
28·00	0·87055		0·87058	−3	
32·00	0·86628		0·86624	+4	
36·00	0·86200		0·86206	−6	
40·00	0·85772	0·85774	0·85769	+3	+5
44·00		0·85339	0·85343		−4
48·00		0·84905	0·84913		−8
52·00		0·84470	0·84468		+2
56·00		0·84035	0·84032		+3
60·00		0·83601	0·83602		−1

vorhanden sein müßte, so findet man dafür 40·7° C. Teilt man das Temperaturintervall in zwei beliebige andere Teile, so findet man den Knick an einer anderen Stelle. Bei Verwendung von drei Geraden findet man zwei Knicke.

Wir wollen uns nicht weiter bei diesen Spielereien aufhalten. Es dürfte nunmehr wohl feststehen, daß den Folgerungen von Menzies und Lacoss, sofern dieselben auf dem Verlauf der Dichte-Temperaturkurve des flüssigen Benzols beruhen, der Boden entzogen ist.

Viertes Kapitel.

Die spezifischen Wärmen des flüssigen Benzols zwischen 8° und 24° C.

23. Wie bereits oben in der Einleitung erörtert wurde, schließen Menzies und Lacoss aus dem Verlauf der Kurven, welche die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des flüssigen Benzols darstellen, auf die Existenz eines Umwandlungspunktes bei 40° C (vgl. Fig. 1).

"... curve E shows the values of specific heat as measured by Richards and Wallace in this laboratory. They have kindly permitted us to use their data, which will be published shortly[1]). A similar inflexion is obtained on graphing the (more numerous)

[1]) Wir haben die betreffenden Messungen bisher nicht in der Literatur gefunden.

observations of TRÉHIN[1]), near 44° C; but not if those of WILLIAMS and DANIELS[2]) are used."

Offenbar liegt hier ein Irrtum in der Mitteilung von MENZIES und LACOSS vor, da TRÉHIN betont, daß sich der Verlauf der betreffenden spezifischen Wärme zwischen 16° und 58° C mittels einer einzigen linearen Gleichung [$x = 0{\cdot}405 + 93 \cdot 10^{-5}\ (t - 15)$] darstellen läßt, wie dies in der von ihm mitgeteilten Tabelle tatsächlich zum Ausdruck kommt.

24. Es sind die obengenannten Messungen von J. W. WILLIAMS und FARRINGTON DANIELS, welche uns veranlaßt haben, das Problem neu zu bearbeiten. Die genannten Autoren fassen ihre Ergebnisse in dem in Fig. 3 abgebildeten Diagramm zusammen. Die Kurve I gilt für trockenes Benzol, die Kurve II dagegen für solches, dem 0·035 Gewichtsproz. Wasser zugesetzt wurden. Die in dem Diagramm verzeichneten Vierecke bzw. Dreiecke, beziehen sich auf eine ältere Untersuchung derselben Verfasser[3]). Es fehlen weitere Erklärungen. Offenbar liegt in der Kurve I ein Minimum vor. Die Autoren schrieben die von ihnen gefundenen Unregelmäßigkeiten der Verzögerung im Erreichen des inneren Gleichgewichtes zwischen zwei verschiedenen Molekelarten zu, welche infolge des scharfen Trocknens eintritt. Ein geringer Wasserzusatz bringt, wie sie glauben, diese Unregelmäßigkeiten zum Verschwinden, wie die Kurve II zeigt.

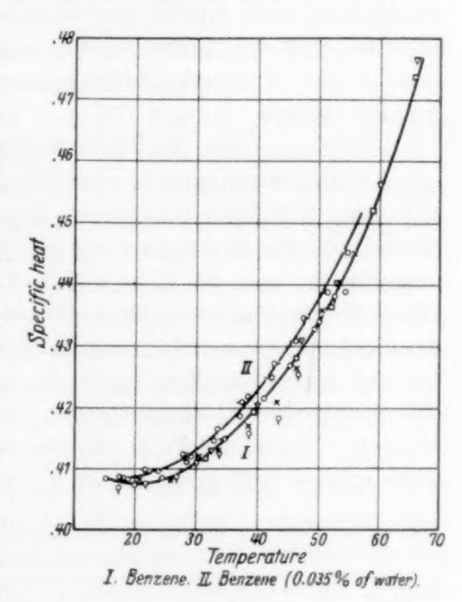


Fig. 3.

Da wir Grund hatten, an der Richtigkeit dieser Ergebnisse zu zweifeln, haben wir an unserem reinen Benzol den Verlauf der spezifischen Wärme zwischen 8° und 24° möglichst genau ermittelt.

---

[1]) TRÉHIN, Ann. phys. **15** (1921) 246. [2]) WILLIAMS und DANIELS, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 1569. [3]) J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 903.

Bestimmung der spezifischen Wärmen des Benzols zwischen 8° und 24° C.

A. Allgemeines.

25. Wir verwendeten das adiabatisch-elektrische Calorimeter von Cohen-Moesveld und Helderman[1]). Während wir für Einzelheiten auf die in Fußnote 1 zitierten Abhandlungen, sowie auf D. B., S. 47 bis 80 hinweisen, sei hier nur mitgeteilt, daß unser Calorimeter etwa 680 g Benzol faßte und die benutzten Thermometer sorgfältigst kontrolliert waren.

Da die Verdampfungswärme des Benzols im untersuchten Temperaturgebiet etwa 100 cal pro Gramm beträgt, wurde scharf darauf geachtet, daß der Einfluß der Verdampfung, welche übrigens eine sehr geringe war, während der Experimente innerhalb der Versuchsfehler gehalten wurde.

B. Die Versuchsergebnisse.

26. Die Messungen führten wir in Temperaturintervallen von je 4° C aus. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse, wobei folgendes zu bemerken ist: Da es sich hier um den Verlauf der spezifischen Wärme zwischen 8° und 24° C handelte, haben wir zur Bestimmung des Wasserwertes unseres Calorimeters für die mittlere spezifische Wärme des Benzols zwischen 18° und 22° C den Wert 0·4078 angenommen[2]). Die von uns ermittelten Werte der spezifischen Wärmen des Benzols bei verschiedenen Temperaturen sind somit relative. Über die absoluten Werte, welche in unseren weiteren Betrachtungen eine Rolle nicht spielen, hoffen wir später zu berichten.

Tabelle 5. Verlauf der intermediären spezifischen Wärme des Benzols zwischen 8° und 24° C.

Temperaturintervall	Intermediäre spezifische Wärmen – Ergebnis der Einzelbestimmungen			Mittel	Mittel (korr.)	c ber. aus Gl. (E)	c (ber. — gef.) · 10^4
8—12	0·4014	0·4006	0·4001	0·4007	0·4007	0·4002^5	— 4^5
10—14	0·4018	0·4017	—	0·4017^5	0·4017	0·4016	— 1
12—16	0·4022	0·4022	0·4026	0·4023	0·4023^5	0·4030	+ 6^5
14—18	0·4047	0·4045	0·4044	0·4045	0·4045	0·4044	— 1
16—20	0·4046	0·4056	0·4049	0·4050	0·4050	0·4058	+ 8
18—22	0·4072	0·4083	0·4080	0·4078	0·4078	0·4071	— 7
20—24	0·4084	0·4089	—	0·4086^5	0·4086	0·4085	— 1

[1]) Cohen-Moesveld und Helderman, Z. physik. Chem. **95** (1920) 305; **100** (1922) 151; **112** (1924) 141. [2]) J. W. Williams und Farrington Daniels fanden diesen Wert bei 20° C.

In der sechsten Spalte sind die korrigierten Mittelwerte zusammengestellt. Bei der betreffenden Korrektion, welche fast stets überflüssig war, wurde der Tatsache Rechnung getragen, daß die Temperaturintervalle, auf welche sich die Versuche beziehen, nicht vollkommen zusammenfallen mit denen, welche in der ersten Kolumne verzeichnet sind.

Die intermediäre spezifische Wärme zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 in dem untersuchten Temperaturgebiet läßt sich, wie die letzte Spalte der Tabelle 5 zeigt, mittels der linearen Gleichung:

$$c = 0{\cdot}40025 + 0{\cdot}6884 \ \{(t_1 + t_2)/2 - 10\} \cdot 10^{-3}$$

beschreiben.

Irgendwelche Unregelmäßigkeit, wie dieselbe von WILLIAMS und DANIELS gefunden wurde, liegt somit nicht vor.

27. Um zu untersuchen, ob sich ein Einfluß geringer Mengen Wasser auf die spezifische Wärme nachweisen ließ, schüttelten wir einen Teil unseres Benzols während 3 Stunden bei Zimmertemperatur mit 0·04 Gewichtsproz. Wasser. Dieses wurde dabei völlig aufgenommen. Sodann ermittelten wir im Temperaturintervall 20° bis 24° C die spezifische Wärme dieses feuchten Benzols. Wir fanden dafür die Werte 0·4088 und 0·4084, in völliger Übereinstimmung mit denen, welche für die trockene Flüssigkeit in diesem Gebiet gefunden war. Ein merklicher Einfluß dieser geringen Wassermenge, wie derselbe von WILLIAMS und DANIELS gefunden war (vgl. Fig. 3), ließ sich somit nicht nachweisen.

28. Anläßlich einiger Angaben von WILLIAMS und DANIELS über die spezifische Wärme des Benzols, welche diese Autoren in einer späteren Abhandlung[1]) veröffentlicht hatten, und welche sich mit ihren früheren Mitteilungen[2]) nicht deckten, wandten wir uns an sie mit der Bitte um nähere Aufklärung. Herr Kollege DANIELS war so liebenswürdig uns darauf folgendes mitzuteilen: "The deviations which you note are due simply to experimental error. I regret that the experimental error was so large but there seems to be something very difficult about the accurate measurements of the specific heat of liquids, particularly of benzene ..." Herr Kollege DANIELS wiederholte seine Versuche mittels eines neuen, speziell zu diesem Zwecke gebauten Calorimeters, und fand zwischen 20° und 30° C Werte, welche stark von den früher von ihm gefundenen abweichen. Aber

[1]) J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 1490. [2]) J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 1569.

auch jetzt befriedigte, wie er uns mitteilt, seine Methodik ihn nicht. Auf Grund dieser Äußerungen können wir seine oben erörterten Messungen aus dem Jahre 1924, welche ein Minimum der spezifischen Wärme in der Nähe von 20° C lieferten, außer Betracht lassen.

29. Dasselbe gilt für die Messungen von M. Le Blanc und Möbius[1]), welche übrigens selbst betonen, daß ihre Bestimmungen zwischen 6° und 15° C nicht ganz exakt sind (vgl. D. B., S. 86ff.). Auch die Untersuchungen von J. E. Mills und Duncan MacRae[2]), sowie die von H. M. Huffmann, G. S. Parks und A. C. Daniels[3]), welche nicht die für unser Problem erforderte Genauigkeit aufweisen, seien hier nicht eingehender erörtert (vgl. D. B., S. 87ff.), während noch betont sei, daß Allan Ferguson und J. F. Miller[4]), welche die spezifische Wärme des Benzols zwischen 20° und 50° C an einem Präparat ermittelten, dessen Schmelzpunkt 5·48° C war, dafür fanden:

$$c = 0{\cdot}395_8 + 0{\cdot}00125\ (t - 20),$$

somit einen geradlinigen Verlauf.

Schlußbemerkungen.

30. Wir möchten diese Arbeit nicht abschließen, ohne nachdrücklich zu betonen (vgl. D. B., S. 92ff.), daß die genaue Bestimmung des Brechungsexponenten eines sorgfältigst gereinigten Benzolpräparates ergab (Biagio Pesce)[5]), daß diese Konstante sich zwischen 25° und 80° C innerhalb der Versuchsfehler mittels einer einzigen kubischen Gleichung darstellen läßt, und daß die Verwendung der Dampfdruckkurve des flüssigen Benzols in der Art und Weise, wie es Menzies und Lacoss taten, wobei sie aus deren Verlauf auf eine Allotropie dieser Flüssigkeit schlossen, nicht zulässig ist [vgl. D. B., S. 93ff.; Ernst Cohen und J. S. Buij[6]), sowie auch H. W. Deinum[7])].

Auf Grund des oben mitgeteilten liegt also bisher keine einzige Tatsache vor, welche dazu berechtigt, das flüssige Benzol den allotropen Stoffen beizuzählen.

[1]) Le Blanc, M. und Möbius, Abh. math.-physik. Kl. sächs. Akad. Wiss. 85 (1933) 75. [2]) Mills, J. E. und MacRae, D., J. physic. Chem. **14** (1910) 797. [3]) Huffmann, H. M., Parks, G. S. und Daniels, A. C., J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 1547. [4]) Ferguson, A. und Miller, J. F., Proc. physic. Soc. **45** (1933) 194. [5]) Pesce, B., Gazz. chim. Ital. **65** (1935) 440. [6]) Cohen, Ernst und Buij, J. S., Proc. Acad. Amsterdam **37** (1934) 55, 198, 278. [7]) Deinum, H. W., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 1061.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium. Januar 1934 bis Juli 1936.

Die photochemische Bildung von Tetrachloräthan aus trans-Dichloräthylen und Chlor.

Von

K. L. Müller und **H.-J. Schumacher.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 37.)

Es wird die Bildung von Tetrachloräthan aus trans-Dichloräthylen und Chlor im Licht der Wellenlänge 436 mμ bei Temperaturen zwischen 80° und 95° C untersucht. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion. Für einen Chlor- und einen Acetylendichlorid-Druck von etwa je 100 mm Quecksilber bei 80° C beträgt für eine absorbierte Lichtmenge von 10^{16} $h\nu$/Minute die Quantenausbeute etwa $7 \cdot 10^3$ Mol/$Nh\nu$. Die Geschwindigkeit der Reaktion läßt sich für Drucke von $C_2H_2Cl_2$, die größer als etwa 20 mm sind, durch die Gleichung darstellen:

$$\frac{d[C_2H_2Cl_4]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2].$$

Bei geringen Drucken von Acetylendichlorid geht dessen Konzentration in die Gleichung ein. Der Mechanismus der Reaktion wird angegeben und diskutiert. Sauerstoff hemmt die Reaktion außerordentlich stark. Eine der Anlagerungsreaktion des Cl_2 entsprechende Substitutionsreaktion verläuft etwa 100 mal langsamer als diese.

Im Verlaufe von systematischen Untersuchungen über das Verhalten der Halogene im Licht gegenüber Kohlenwasserstoffen sollten die Systeme trans- und cis-Dichloräthylen und Chlor bzw. Brom untersucht werden. Es war vorauszusehen, daß die Reaktionen über eine Kette[1]) verlaufen, also sehr empfindlich gegen Verunreinigungen sein würden, und daß die zu erwartenden Reaktionsprodukte zum mindesten teilweise bei gewöhnlicher Temperatur nur geringen Dampfdruck haben würden. Diesen Verhältnissen mußte beim Bau der Apparate Rechnung getragen werden. D. h. es mußten Glasventile verwendet werden und, um Kondensation zu vermeiden, mußten Reaktionsgefäß, Manometer, die Zuleitungen und die abschließenden Glasventile geheizt werden.

In Fig. 1 ist das vereinfachte Schema der Apparatur wiedergegeben. Als Reaktionsgefäß *Rg* diente ein Quarzgefäß von 10 cm Länge und einem Durchmesser von 5·2 cm (Inhalt 175 cm³, die Zuleitungen mit einbegriffen) mit planen, aufgeschmolzenen Stirn-

[1]) Schumacher, H.-J., Z. angew. Ch. **49** (1936) 613.

wänden. Eine Kapillare führte zum Quarzspiralmanometer M, dessen Hülle aus durchsichtigem Quarz bestand. In Höhe der Zeiger des Manometers waren vorne und hinten plane Platten aufgeschmolzen,

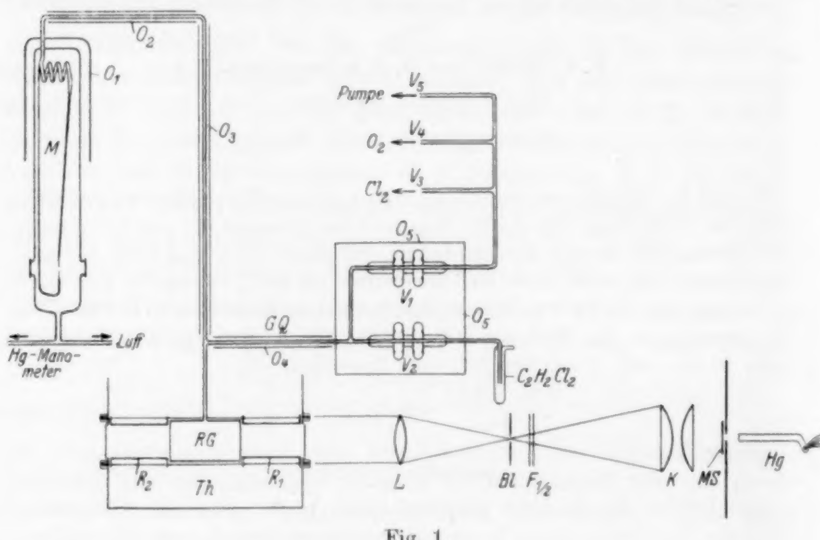


Fig. 1.

so daß die Spitzen gut beobachtet werden konnten. Ein T-Stück führte über ein Glas-Quarzverbindungsstück (GQ) zu den Ventilen (V_1 und V_2). V_2 schloß gegen das Vorratsgefäß des $C_2H_2Cl_2$ ab, V_1 gegen die Pumpe und die übrige Apparatur. Der obere Teil der Manometerhülse, die Zuleitungen zum Reaktionsgefäß und zu den Ventilen V_1 und V_2 und diese selbst wurden durch elektrische Öfen (O_1 bis O_5) auf die erforderliche Temperatur gebracht.

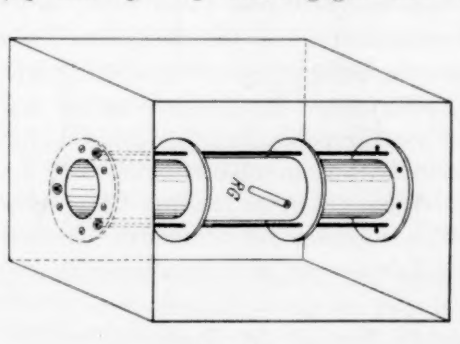


Fig. 2.

Das Reaktionsgefäß RG befand sich in einem hartgelöteten, durch Asbestplatten wärmeisolierten Messingkasten, der vorne und hinten Öffnungen von 3·8 cm Durchmesser hatte. Auf diesen Öffnungen waren im Innern mit Flanschen versehene Röhren (R_1 und

R_2) von etwa 7 cm Länge aufgesetzt, die über eine Gummidichtung durch Schrauben an der Thermostatenwand befestigt waren. Zwischen den beiden Flanschen befand sich das Reaktionsgefäß, ebenfalls mit Gummidichtung versehen. Durch leichtes Anziehen von drei durchgehenden Schrauben wurde das ganze System (Fig. 2) zusammengedrückt, so daß es gegen heißes Wasser und heißes Paraffin absolut dicht war. Auf die Öffnungen vorne und hinten im Thermostaten wurden, um Wärmeströmungen zu vermeiden, Glasplatten aufgesetzt. Die Röhren (R_1 und R_2) waren innen, um Lichtreflektion zu vermeiden, geschwärzt worden.

Die Thermostatenflüssigkeit wurde elektrisch geheizt und gerührt und die Temperatur mit einem Regulator auf $\pm {}^1/_{20}{}^\circ$ konstant gehalten.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in endon-Stellung brannte und mit 130 Volt und 2·8 A belastet wurde. Da, wie sich herausstellte, die Quantenausbeute der Reaktion sehr groß war, konnte vor die Lampe eine enge Lochblende gesetzt werden. Vor diese wurde eine Mattglasscheibe (*MS*) gebracht. Mit dieser Anordnung und einem System von Linsen und Blenden gelang es ohne Schwierigkeit, ein homogenes und weitgehend paralleles Lichtbündel zu erhalten. Durch die Filter ($F_{1/2}$) Bg_{12} 1 mm und GG_3 2 mm (Schott u. Gen.) wurde die Linie 436 mμ ausgefiltert.

Die Intensität des Lichtes wurde mit einer MOLLschen Flächenthermosäule vor und hinter dem Thermostaten gemessen und hieraus die Intensität im Innern des Reaktionsgefäßes berechnet. Geeicht wurde mit einer Kohlefadenlampe der Bureau of Standards W.D.C.

Im folgenden wird zunächst die Reaktion zwischen trans-Dichloräthylen und Chlor beschrieben.

Die Versuche wurden zwischen 80° und 95° C ausgeführt. Die Ablesungen am Manometer wurden stets im Dunkeln vorgenommen. Um die teilweise recht kurzen Belichtungszeiten genau messen zu können, war in den Strahlengang ein Kameraverschluß eingebaut.

Das verwendete Chlor wurde nach der bewährten Methode durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt und vom Sauerstoff befreit. Das Dichloräthylen[1]) wurde mehrmals fraktioniert destilliert. Das Produkt siedete bei 47·3° bis 47·5° C.

[1]) Der Firma Dr. Wacker (München), die uns die verschiedenen Dichloräthylene zur Verfügung stellte, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Die Versuche.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß sofort nach Belichten eine schnelle exotherme Reaktion mit Druckabnahme stattfand. Bei Versuchen mit Chlorüberschuß war nach Reaktionsende die gesamte Druckabnahme etwa 2% geringer als die Ausgangsmenge von $C_2H_2Cl_2$. Diese Differenz mag teilweise durch das schädliche Volumen der Zuleitungen oder durch eine geringe nicht weiter untersuchte Nebenreaktion zu deuten sein. Es wurde ferner festgestellt, daß die Reaktion sehr schnell verläuft, und daß sich im Vergleich zur Druckabnahme nur sehr wenig Säure bildet. Das bedeutet, daß die Doppelbindung chloriert wird, daß das Endprodukt also Tetrachloräthan ($C_2H_2Cl_4$) ist, und daß die Substitutionsreaktion, d. h. die Bildung von Tri- oder Tetrachloräthylen bzw. Penta- und Hexachloräthan, verglichen hiermit langsam vonstatten geht. Um das Ausmaß der Säurebildung festzustellen, wurde nach bestimmten Reaktionszeiten das Reaktionsgemisch durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt und deren Inhalt auf Halogene und Säure analysiert. Es zeigte sich, daß zu Zeiten, nach denen die Anlagerungsreaktion praktisch beendet war, etwa $1^1/_2$ bis 3% Säure bezogen auf den Gesamtchlorverbrauch gebildet waren. Man kann also für den größten Teil der Reaktion, besonders in den Fällen, in denen mit Chlorüberschuß gearbeitet wird, die Substitutionsreaktion vernachlässigen und zur Berechnung der Konstanten den Halogenwert ohne Korrektur benutzen. Hat man jedoch Halogen im Unterschuß, so wird gegen Ende der Reaktion, wenn die Belichtungszeit groß und die Geschwindigkeit der Additionsreaktion klein geworden ist, der wirkliche Halogenwert nicht genau bekannt sein. Man wird in diesen Fällen ohne Korrektur nur für den schnellen Teil der Reaktion auskommen. Da die Art der Korrektur etwas willkürlich ist, haben wir nur solange Geschwindigkeitskonstanten berechnet wie $p_{Cl_2} > 20$ mm war. Unter diesen Umständen beträgt der maximale Fehler, bedingt durch die Unsicherheit in den Chlorwerten, etwa 10%.

In den folgenden Tabellen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, $C_2H_2Cl_2$ den Druck an trans-Dichloräthylen, Cl_2 den Druck von Chlor, N_2 den Druck von Stickstoff und p_{total} den Gesamtdruck in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur. t ist die Zeit in Minuten, $\Delta p/\Delta t$ die Druckabnahme in Millimeter je Minute und k die Geschwindigkeitskonstante von Punkt zu Punkt berechnet aus der Gleichung:

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k\,[J_{\text{abs.}}]^{1/2}\,[Cl_2]\,.$$

Bei der Ausrechnung wurden stets die mittleren Werte der Chlordrucke und für $J_{abs.}$ die diesen entsprechenden Prozente des absorbierten Lichtes genommen. Bei der Berechnung der Lichtabsorption wurde die Absorption des an der Rückwand des Gefäßes reflektierten Lichtes berücksichtigt. Da die Chlorwerte aus den eingangs erwähnten Gründen nicht exakt bekannt waren, wurde davon abgesehen, die Gleichung zu integrieren.

Die Versuche, bei denen durch ein Drahtgitter geschwächtes Licht verwendet wurde, sind mit J_0' bezeichnet, an Stelle von k tritt hier k'.

Nr. 7. $T = 79{\cdot}9°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 79{\cdot}2$ mm. $Cl_2 = 230{\cdot}9$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	310·1	—	—
1·25	287·7	18·0	1·4
1·42	281·3	38·4	3·2
1·57	275·0	37·8	3·3
1·75	269·1	35·4	3·3
1·92	263·4	34·2	3·3
2·17	256·2	28·8	2·9
2·42	250·2	24·0	2·5

$k_{Mittel} = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$.

Nr. 10. $T = 80{\cdot}0°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 70{\cdot}9$ mm. $Cl_2 = 80{\cdot}6$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	151·5	—	—
1·5	145·3	12·4	4·2
1·0	139·5	11·6	4·4
1·5	134·7	9·6	4·1
2·0	130·4	8·6	4·0
2·75	125·0	7·2	3·9
3·5	120·2	6·4	3·9
4·25	116·3	5·2	3·6
5·25	112·1	4·2	3·3
6·5	107·6	3·6	3·3
8·0	103·7	2·6	—
10·0	99·4	2·15	—

$k_{Mittel} = 4{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$.

Die beiden hier angegebenen Versuche sind die Versuche, deren Konstanten am stärksten voneinander abweichen. Der Mittelwert aller bei 80° C ausgeführten Versuche ist $k = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$.

Um zu prüfen, ob die Geschwindigkeit proportional oder mit Wurzel des absorbierten Lichtes verläuft, wurde in den Strahlen-

gang ein Drahtgitter eingesetzt, das das Licht in bekannter Weise schwächte (J'_0).

Nr. 8. $T = 80·0°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 58·3$ mm. $Cl_2 = 66·6$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	124·9		
0·75	120·9	5·3	2·3
1·75	116·6	4·3	2·1
3·25	110·7	3·93	2·2
5·75	105·6	3·4	2·2
6·50	101·1	2·57	1·9
8·50	96·6	2·25	2·0
11·50	91·5	1·70	1·9
14·50	87·5	1·33	1·7
19·50	83·4	1·02	1·6
25·5	79·0	0·63	
35·5	78·2	0·38	

$k'_{Mittel} = 2·1 \cdot 10^{-2}$.

Nr. 9. $T = 80°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 70·7$ mm. $Cl_2 = 79·3$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	150·0	—	—
1	144·5	5·5	1·9
2	139·6	4·9	1·9
3	135·1	4·5	1·9
4	130·7	4·4	2·0
5	127·2	3·5	1·8
6·5	122·3	3·25	1·9
8·2	118·1	2·8	1·8
10	112·8	2·65	2·0
12	109·0	1·9	1·7
15·5	103·5	1·57	1·7
19·5	99·2	1·10	1·5

$k'_{Mittel} = 1·9 \cdot 10^{-2}$.

Nr. 11. $T = 80°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 69·9$ mm. $Cl_2 = 321·5$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	391·4	—	—
0·33	383·0	25·2	1·2
0·58	373·4	38·4	1·8
0·83	364·2	36·8	1·8
1·08	355·2	36·0	1·9
1·33	346·7	34·0	1·8
1·58	339·9	27·2	1·5
1·83	334·2	22·8	—
2·08	329·7	18·0	—

$k'_{Mittel} = 1·8 \cdot 10^{-2}$.

Nr. 12. $T = 80°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 70{\cdot}6$ mm. $Cl_2 = 161{\cdot}1$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	231·7	—	—
1·0	222·0	9·7	1·2
1·5	214·3	15·4	2·1
2·0	207·1	14·4	2·1
2·5	200·8	12·6	2·0
3·0	195·3	11·0	1·8
3·5	190·1	10·4	1·8
4·25	183·9	8·3	1·6
5·0	178·5	7·2	1·5
6·9	167·2	3·7	1·3

$k'_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$.

Der Mittelwert aller Konstanten der mit J'_0 ausgeführten Versuche ist $k'_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}95 \cdot 10^{-2}$. Das Drahtgitter schwächt das Licht auf den 0·304. Teil; $J'_0 = 0{\cdot}304 \cdot J_0$. Würde die Geschwindigkeit proportional $J_{\text{abs.}}$ verlaufen, so sollte man eine Konstante $k' = k \cdot 0{\cdot}304 = 1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$ erwarten, verläuft sie dagegen mit der Wurzel von $J_{\text{abs.}}$, so sollte $k' = k \cdot \sqrt{0{\cdot}304} = 2{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$ sein. Da für k' $1{\cdot}95 \cdot 10^{-2}$ gefunden wurde, ist gezeigt, daß die Wurzel aus dem absorbierten Licht in der Geschwindigkeitsgleichung steht.

Aus den Versuchen, bei denen der Anfangsdruck des Chlors im Verhältnis 1:4, also das Chlor insgesamt im Verhältnis 1:11 geändert wurde, da in einzelnen Versuchen bis zu Chlordrucken von etwa 30 mm gemessen wurde, geht außerdem hervor, daß die Geschwindigkeit proportional den Chlordrucken verläuft.

Typisch für die Versuche ist, daß zu Beginn häufig eine geringe Induktionsperiode vorhanden ist und daß die Konstanten zunächst langsam, von einem Dichloräthylendruck von etwa 20 mm an jedoch ziemlich stark abfallen.

Es ließ sich zeigen, daß die Induktionsperiode durch geringe von Chlor eingeschleppte Gasmengen bedingt ist. Bei tiefen Temperaturen mehrere Male destilliertes Chlor hat praktisch keine Induktionswirkungen zur Folge. Spätere Versuche bewiesen, daß Spuren von Sauerstoff für die häufig beobachtete Hemmung zu Beginn der Reaktion verantwortlich zu machen sind.

Was den starken Abfall der Konstanten gegen Ende der Reaktion betrifft, so rührt er im wesentlichen von der Abnahme des Acetylendichlorids her. Bei höheren Drucken ist dessen Konzentration praktisch ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit. Naturgemäß muß sie jedoch bei geringeren Konzentrationen die Geschwindigkeit

maßgebend beeinflussen. 20 mm Dichloräthylen sind etwa die Grenze, bei der sich dieser Einfluß deutlich bemerkbar zu machen beginnt. Versuche mit höheren und niederen Konzentrationen zeigen dies deutlich an (16, 17).

Ist Chlor im Unterschuß vorhanden, so macht sich gegen Ende der Reaktion naturgemäß der Chlorverbrauch durch die mehr und mehr einsetzende Substitutionsreaktion durch ein Absinken der Konstanten bemerkbar.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Um den Temperaturkoeffizienten festzustellen, wurde eine Anzahl von Versuchen bei 95° C ausgeführt. Die große Quantenausbeute ließ nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit erwarten (Nr. 14 bis 21).

Nr. 14. $T = 95{\cdot}1°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 70{\cdot}7$ mm. $Cl_2 = 82{\cdot}3$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	151·0	—	—
0·75	148·3	3·6	1·1
1·5	143·8	6·0	2·0
2·5	137·4	6·4	2·4
3·5	132·2	5·2	2·2
4·5	126·7	5·5	2·6
5·75	122·0	3·8	2·1
7·25	116·5	3·7	2·3
9·0	111·8	2·7	2·0
11·0	107·8	2·2	1·9
14·0	102·3	1·7	1·8
19·0	96·6	1·15	1·5

$k'_{Mittel} = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$.

Nr. 15. $T = 95{\cdot}0°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 70{\cdot}7$ mm. $Cl_2 = 81{\cdot}3$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	152·0	—	—
2	145·6	3·2	1·1
3	139·2	6·4	2·4
4	132·9	6·3	2·7
5	127·4	5·5	2·7
6·25	121·8	4·5	2·6
7·5	116·8	4·0	2·7
9·0	112·2	3·1	2·4
11·0	107·6	2·3	2·1
14·0	102·2	1·8	2·0
18·0	97·0	1·3	1·9

$k'_{Mittel} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$.

Nr. 16. $T = 95{\cdot}0°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 142{\cdot}4$ mm. $Cl_2 = 81{\cdot}6$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	224·0	—	—
2	214·3	4·9	1·8
3	208·6	5·7	2·3
4	203·0	5·6	2·5
5	198·1	4·9	2·5
6·25	193·1	4·0	2·3
7·50	188·9	3·4	2·3 (2·4)
9·0	184·8	2·7	2·1 (2·3)
11·0	180·1	2·35	2·1 (2·4)
14·5	173·8	1·8	2·0 (2·4)
18·0	169·2	1·30	1·9 (2·4)

$k'_{Mittel} = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$.

Die Konstante fällt in diesem Versuch (Nr. 16) bereits bei höheren Dichloräthylendrucken ab als sonst üblich ist. Dies ist dadurch bedingt, daß infolge des $C_2H_2Cl_2$-Überschusses sich die ebenfalls chlorverbrauchende Substitutionsreaktion bemerkbar macht. Der wirkliche Chlorwert ist also geringer als der mit dem die Konstanten berechnet sind. Nach 50 mm Umsatz sind, wie ein Versuch mit ähnlichen Konzentrationsverhältnissen zeigte, etwa 5 mm Salzsäure gebildet. Die mit dem so korrigierten Chlorwert berechneten Konstanten sind mit Klammern versehen. Hierdurch ist gezeigt, daß der Abfall der unkorrigierten k-Werte in diesem Falle nicht durch Acetylendichlorid bedingt ist.

Nr. 17. $T = 95{\cdot}0°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 34{\cdot}6$ mm. $Cl_2 = 80{\cdot}6$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	115·2	—	—
2	107·6	3·8	1·3
3	102·5	5·1	2·0
4	97·7	4·8	2·1
5	93·6	4·1	2·0
6·25	89·7	3·12	1·6

Die Konstante liegt tiefer als die früheren, da hier die $C_2H_2Cl_2$-Konzentration bereits zu Beginn der Reaktion sehr klein ist. Der Abfall der Konstanten setzt auch dementsprechend früh ein.

Nr. 20. $T = 95·0°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 71·2$ mm. $Cl_2 = 80·9$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	152·1	—	—
4	141·0	2·8	—
5	135·2	5·8	2·4
6	130·5	4·7	2·2
7·5	142·0	4·33	2·3
9·0	118·5	3·7	2·4
11·0	112·6	2·95	2·3
14·0	105·7	2·3	2·2
18·0	99·8	1·48	1·9

$k'_{Mittel} = 2·3 \cdot 10^{-2}$.

Als Mittelwert aller Versuche ergab sich für die Konstante bei 95° C ein Wert von $k' = 2·35 \cdot 10^{-2}$. Der Temperaturkoeffizient für 10° Temperaturerhöhung beträgt hiernach

$$\left(\frac{2·35}{1·95}\right)^{2/3} = (1·203)^{2/3} = \mathbf{1·13}.$$

Um den Einfluß des Gesamtdruckes zu prüfen, wurde ein Versuch mit Stickstoffzusatz durchgeführt (Nr. 21).

Nr. 21. $T = 95·0°$ C. $C_2H_2Cl_2 = 70·8$ mm. $Cl_2 = 81·0$ mm. $N_2 = 201·9$ mm. J'_0.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$
0	352·8	—	—
3	345·1	2·6	—
4	339·7	5·4	2·1
5	334·1	5·6	2·4
6	329·3	4·8	2·4
7·5	324·4	3·93	2·2
9·0	318·1	3·53	2·3
11·0	312·8	2·65	2·1
14·0	306·7	2·03	2·0
18·0	300·6	1·53	1·9

$k'_{Mittel} = 2·25 \cdot 10^{-2}$.

Der Versuch zeigt, daß der Gesamtdruck ohne Einfluß auf die Reaktion ist.

Versuche mit Sauerstoff.

Die Induktionsperiode zu Beginn der Reaktion, die durch im Chlor mitgeführte Gase bedingt war, ließ vermuten, daß diese Hemmung durch Spuren von Sauerstoff hervorgerufen wurde. Wir haben nun Versuche mit geringen und größeren zugesetzten Mengen von Sauerstoff gemacht. Hierbei zeigte sich, daß bereits 1 mm Sauerstoff die Reaktion etwa 1 Stunde völlig unterdrückt, erst nach Ablauf dieser Zeit läßt sich eine geringe Druckänderung feststellen. Der Sauerstoff hemmt also sehr stark, er wird durch die die Hemmung bedingende Reaktion nur sehr langsam verbraucht.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß bei Zugabe von großen Mengen O_2, etwa von 100 mm Quecksilber, auch hier nur eine sehr geringe Druckänderung innerhalb 1 Stunde eintrat. Das besagt, daß eine sensibilisierte Oxydation, wie sie bei anderen Chlorierungen aufzutreten pflegt, wenn überhaupt, so doch nur mit sehr geringer Quantenausbeute stattgefunden hat.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

Zusammengefaßt kann also gesagt werden: Die photochemische Chlorierung von trans-Dichloräthylen zu Tetrachloräthan verläuft in homogener Reaktion, unabhängig vom Totaldruck und von inerten Fremdgasen nach der Gleichung:

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k\,[J_{\text{abs.}}]^{1/2}\,[Cl_2]^1 .$$

Erst bei Drucken von etwa 20 mm Quecksilber an läßt sich die Dichloräthylenkonzentration nicht mehr vernachlässigen. Unterhalb dieser Konzentration gilt dann eine andere Gleichung, die als wesentlichen Faktor die Acetylendichlorid-Konzentration enthält.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist, wie man es auch bei der großen Quantenausbeute, die für eine absorbierte Lichtmenge von 10^{16} $h\nu$/Minute und einen Cl_2-Druck von etwa 100 mm Quecksilber bei 80° C etwa $7 \cdot 10^3$ Mol/$Nh\nu$ beträgt, erwarten sollte, gering. Er beträgt je 10° Temperaturerhöhung $1{\cdot}13 \pm 0{\cdot}03$.

Es fragt sich nun, welches Reaktionsschema die gefundenen experimentellen Daten zu erklären vermag.

Aus dem oben Gesagten ergeben sich für das Reaktionsschema bestimmte Richtlinien.

Zunächst liegt Reaktion (1), die Dissoziation der Chlormoleküle durch Licht der Wellenlänge 436 mμ, fest.

$$Cl_2 + h\nu = 2\,Cl. \qquad (1)$$

Hieran anschließen muß eine Reaktion des Cl-Atoms mit dem trans-Dichloräthylen, also:

$$Cl + C_2H_2Cl_2 = C_2H_2Cl_3, \qquad (2)$$

da in der Geschwindigkeitsgleichung $[Cl_2]^1$ vorkommt, wird man für Reaktion (3) die folgende annehmen müssen.

$$C_2H_2Cl_3 + Cl_2 = C_2H_2Cl_4 + Cl. \qquad (3)$$

Hierbei wird ein Cl-Atom regeneriert, das die Kette fortsetzt. Da in der Reaktionsgleichung die Konzentration von $C_2H_2Cl_2$ nicht enthalten ist, so muß praktisch jedes Cl-Atom mit diesem reagieren, alle anderen Reaktionsmöglichkeiten für die Cl-Atome fallen demnach weg. Der Kettenbruch kann also nur durch Reaktion der $C_2H_2Cl_3$-Radikale bedingt sein. Da Wurzel $J_{\text{abs.}}$ in der Gleichung steht, muß es eine bimolekulare Reaktion sein.

$$C_2H_2Cl_3 + C_2H_2Cl_3 = 2\,C_2H_2Cl_2 + Cl_2. \qquad (4)$$

Möglich ist auch

$$C_2H_2Cl_3 + C_2H_2Cl_3 = C_2H_2Cl_2 + C_2H_2Cl_4. \qquad (4a)$$

Wegen der hohen Quantenausbeute ist zwischen (4) und (4a) nicht zu unterscheiden. Die Reaktionen (1) bis (4) führen zu der Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d\,[Cl_2]}{dt} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}}\sqrt{J_{\text{abs.}}}\cdot[Cl_2].$$

Diese Gleichung ist identisch mit dem für hohe Acetylendichloriddrucke experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz.

Der Mechanismus setzt sich aus Reaktionen zusammen, wie wir sie nach unserer heutigen Kenntnis über den Ablauf derartiger Reaktionen zu erwarten haben[1]). Da außerdem die experimentellen Befunde hierdurch befriedigend wiedergegeben werden, so halten wir seine Richtigkeit für weitgehend gesichert.

Die stark hemmende Wirkung des Sauerstoffes ist so zu deuten, daß die $C_2H_2Cl_3$-Radikale von ihm weggefangen werden.

Dem Temperaturkoeffizienten von 1·13 entspricht eine Aktivierungsenergie von 3·1 kcal. Da die Geschwindigkeitskonstante

---

[1]) Schumacher, H.-J., Z. angew. Ch., loc. cit.

$k = k_3/\sqrt{k_4}$, so kommt, wenn man für k_4 keine Aktivierung annimmt, der Reaktion (3) diese Aktivierungsenergie von 3·1 kcal zu. Der Wert ist demnach eine untere Grenze für diese Reaktion. Reaktion (3) ist eine exotherme Austauschreaktion, man wird erfahrungsgemäß hier eine kleine Aktivierungsenergie erwarten. Für Reaktion (4) wird man als Reaktion zwischen zwei Radikalen keine oder nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie anzunehmen haben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier behandelte Reaktion ein weiterer Beitrag dafür ist, daß das von einem der Verfasser an anderer Stelle[1]) angegebene Reaktionsschema in seinen Grundzügen allgemein für derartige Reaktionen gilt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Physikalischen Verein in Frankfurt a. M., die uns bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, sind wir zu Dank verpflichtet.

[1]) Schumacher, H.-J., loc. cit.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Januar 1937.

Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von *BaO*.

Von

Günther Herrmann.

(Auszug aus der Diplomarbeit an der Technischen Hochschule, Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 37.)

Die V.G. von Bariumoxyd in Abhängigkeit vom Metall der Unterlage wird untersucht. Platin, Nickel, Gold und Kupfer als Unterlage beeinflussen die V.G. nicht. Der Dampfdruck des Bariumoxydes ergibt als Funktion der Temperatur

$$\log p\,[\text{mm } Hg] = -2{\cdot}60 \cdot 10^4/T + 13{\cdot}44.$$

Die molare Verdampfungswärme berechnet sich daraus zu 119000 cal. Der Strahlungskoeffizient des Bariumoxyds für eine Wellenlänge von $\lambda = 0{\cdot}65\ \mu$ wird an einzelnen Röhren stichprobenweise gemessen und zu 18 bis 30% des schwarzen Körpers bestimmt.

Es wurde weiter gefunden, daß das Bariumoxyd durch eine Nickelunterlage bei hohen Temperaturen zum mindesten teilweise reduziert wird, so daß in diesem Falle metallisches Barium verdampft, ein unmittelbarer Nachweis des verdampften metallischen Bariums ist nicht gelungen, jedoch konnte durch Emissionsmessungen seine Wirkung nachgewiesen werden. Weitere Meßergebnisse, die ein unterschiedliches Verhalten zwischen Nickel und Platin als Unterlage ergaben, ließen sich gleichfalls unter der Annahme einer Reduktion des Bariumoxydes durch Nickel erklären.

1. Einleitung.

Die bisher veröffentlichten Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit (V.G.) des Bariumoxyds[1]) sind, soweit nähere Angaben überhaupt gemacht wurden, mit einer Ausnahme[2]) immer in folgender Weise durchgeführt worden: Eine mehr oder weniger dicke Schicht Bariumoxyd, die auf eine metallische Unterlage aufgebracht war, wurde abgedampft und entweder der Gewichtsverlust oder die auf eine zweite Fläche aufgedampfte Oxydmenge bestimmt. Verschiedene Beobachtungen an technischen Oxydkathodenröhren, bei denen ja bekanntlich Bariumoxyd als Elektronenemission liefernder Stoff verwendet wird, führten zu der Vermutung, daß die V.G. von

[1]) Arnold, H. D., Physic. Rev. **16** (1920) 70. Thompson und Armstrong, Trans. Amer. electrochem. Soc. **58** (1928) 85. Zwikker, C., Physica **8** (1928) 241. Becker, J. A., Physic. Rev. **34** (1929) 1323. Claassen, A. und Veenemans, C. F., Z. Physik **80** (1933) 342. [2]) Thompson und Armstrong, Trans. Amer. electrochem. Soc. **58** (1928) 85.

der Unterlage mittelbar abhängig sei, indem nämlich chemische Reaktionen zwischen dieser und dem Oxyd auftreten und so die Messungen beeinflussen. Diese Vermutung wurde durch die bekannte Tatsache gestützt, daß andere physikalische Eigenschaften des Bariumoxyds, z. B. die Elektronenemission, durch die Unterlage beeinflußt werden. Über diese Zusammenhänge, die sich größtenteils durch chemische Reaktionen erklären lassen, geben die Bücher von REIMANN[1]) und DE BOER[2]) sowie ein während der Ausführung dieser Arbeit erschienener Bericht von M. BENJAMIN[3]) Auskunft.

Es schien daher angebracht, zu untersuchen, ob sich bei verschiedenen Unterlagemetallen eine Beeinflussung der V.G. des Bariumoxyds feststellen läßt und ob die bisherigen Messungen die wirkliche oder eine durch die Unterlage veränderte V.G. wiedergeben.

2. Das Meßverfahren.

Die einfachste und bei geringen V.G., d. h. damit gleichbedeutend geringen Dampfdrucken oft angewendete Messung der V.G. ist das von den oben angeführten Verfassern fast ausnahmslos gewählte Verfahren der Gewichtsbestimmung des abgedampften Oxydes. Man kann dies Verfahren auf zweierlei Weise durchführen, nämlich einmal durch eine Bestimmung der Gewichtszunahme eines Auffangschirmes und zweitens durch eine quantitative chemische Analyse der aufgedampften Schicht. Da bei verschiedenen Unterlagen ein starkes Verdampfen des Metalles zu erwarten ist, wurde hier das zweite Verfahren gewählt, da nur auf diese Weise das aufgedampfte Erdalkalioxyd oder möglicherweise durch Reduktion entstandenes Metall bestimmt werden kann.

Für die Versuche wurde als Oxydträger ein Hohlzylinder gewählt, der auf der Außenseite das Oxyd trägt und von innen durch die Strahlung einer Wolframwendel geheizt wird. Zylinder und Wendel werden in Keramikteilen gehaltert und auf einem Quetschfuß aufgebaut.

Diese Anordnung gestattet, pyrometrisch die Temperatur der Oxydoberfläche unmittelbar festzustellen. Die genaue Bestimmung der wahren Temperatur einer Oxydoberfläche ist schwierig, denn der zur Umrechnung aus der gemessenen schwarzen Temperatur erforder-

1) REIMANN, A. L., Thermionic Emission, Kap. 4. Oxide Cathodes (1934).
2) DE BOER, J. H., Electron Emission and Adsorption Phenomena, Kap. 14 (1935).
3) BENJAMIN, M., Philos. Mag. **20** (1935) 1.

liche Strahlungskoeffizient bei der benutzten Pyrometerwellenlänge (Siemens-Mikropyrometer $\lambda = 0{\cdot}65\ \mu$) ist von vielen Faktoren, z. B. Schichtdicke, Korngröße, stark abhängig. Aus diesem Grunde scheidet eine Temperaturbestimmung aus dem BaO-Strahlungskoeffizienten aus. Nach den Untersuchungen von Hoppe[1]) haben wir nun im Chromoxyd (Cr_2O_3) einen Strahler mit einem von der Temperatur unabhängigen Strahlungskoeffizienten von 0·80 bei der zum Pyrometrieren benutzten Wellenlänge. Da es leicht gelingt, kleine Chromoxydflecke auf die Oxydoberfläche zu bringen, hat man auf diese Weise ein Hilfsmittel, die wahre Temperatur der Oberfläche zu bestimmen. Skaupy[2]) und Liebmann[3]) haben diese „Fleckmethode" der Temperaturbestimmung nach ihren Untersuchungen als fehlerfrei befunden. Aus den Messungen der schwarzen Temperaturen des Chromoxydfleckes und des Bariumoxydes könnte nach Berechnung der wahren Temperatur außerdem der Strahlungskoeffizient des Bariumoxydes bestimmt und zur Prüfung der Gleichartigkeit bei den verschiedenen Versuchen benutzt werden.

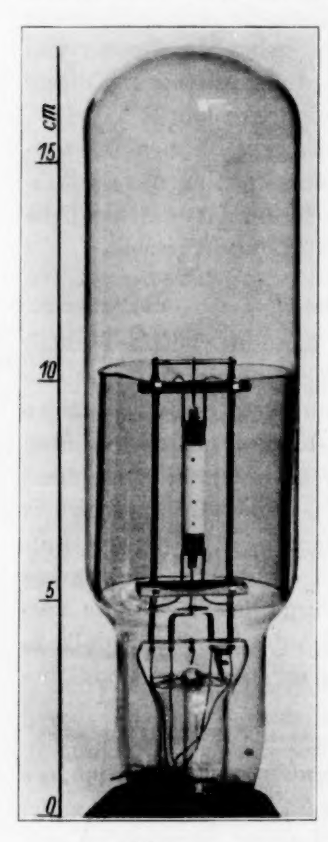


Fig. 1.

Um einen möglichst gleichmäßigen Temperaturverlauf auf der Oberfläche des Oxydes zu erhalten, wurde die Wandstärke des Oxydträgers, der Hülse, wie wir den Zylinder kurz nennen wollen, möglichst groß gewählt und außerdem die Endabkühlung durch dünne Haltefähnchen klein gehalten. Die Abmessungen der Hülse waren bei allen Werkstoffen: Höhe 30 mm, Außendurchmesser 5 mm, Wandstärke 0·2 mm. Die Haltefähnchen bestanden aus 0·06 mm starken und 0·7 mm breiten Molybdänbändern, die oben in den Keramikbrücken gehaltert waren und unten zwecks größerer Festigkeit beiderseitig mit den Haltestreben verschweißt waren (siehe Fig. 1).

[1]) Hoppe, H., Ann. Physik (V) **15** (1932) 709. [2]) Skaupy, F., Z. Physik **12** (1923) 177. [3]) Liebmann, G., Z. Physik **63** (1930) 403.

Die vorhandene Endabkühlung wurde durch Verwendung einer besonderen Heizwendel ausgeglichen. Bei dieser war die Steigung in der Mitte größer als an den Enden, so daß die Enden mehr Wärme abstrahlten als die Mitte. Außerdem wurde durch Nichtbesprühen der Hülsenenden wegen der schlechteren Wärmeabstrahlung des blanken Metalles ein gleichmäßigerer Temperaturverlauf erreicht. Die Länge der Oxydschicht ergab sich so zu 25 mm, bei den zur Messung der V.G. bei höheren Temperaturen benutzten Hülsen zu 20 mm, da bei diesen Versuchen die Hülsenhalterung stärker gewählt wurde. Die durch diesen Aufbau erreichte Temperaturverteilung war zufriedenstellend, die größten Temperaturunterschiede betrugen bis zu Temperaturen von 1500° K $\pm$ 5°.

Die Unveränderlichkeit der Temperatur über längere Zeiträume ist die wichtigste Forderung, die bei diesen Versuchen unbedingt erfüllt sein muß, wenn man genaue Ergebnisse erhalten will. Es wurde zunächst festgestellt, daß sich die Temperatur durch Verwendung von Eisenwasserstoffwiderständen über längere Zeiten durch Einhalten der festgelegten Stromstärke der Heizwendel annähernd gleich halten läßt.

Die verbleibenden Stromschwankungen hatten Temperaturschwankungen von höchstens $\pm$6° bei 1300° K bis $\pm$9° bei 1500° K zur Folge. Durch die verwendete Schaltung wird eine Unveränderlichkeit des Stromes und damit der Temperatur gewährleistet, die bei Berücksichtigung einer Genauigkeit der Temperaturmessung von höchstens $\pm$ 3° ausreichend ist.

Das Bariumoxyd wurde durch Zersetzung des Carbonates im Vakuum nach der Formel $BaCO_3 = BaO + CO_2$ gewonnen. Das in einer organischen Flüssigkeit aufgeschlämmte Carbonat (analysenrein von Kahlbaum) wurde auf die Hülse in einer Dicke von etwa 150 bis 200 μ aufgesprüht. Dabei wurden je 5 bzw. 2·5 mm an den Hülsenrändern freigelassen. Nach dem Zusammenbau der Hülse und Heizwendel und dem Aufbringen der Chromoxydflecke wurde der Aufbau in einen zylinderförmigen Glaskolben von 50 mm Durchmesser und ungefähr 180 mm Höhe eingeschmolzen. In diesem Kolben befand sich außerdem ein verschiebbarer Glaszylinder von 50 mm Höhe, wie Fig. 1 zeigt. Bei dieser Figur sind auch die schwarzen Chromoxydflecke gut zu sehen. Der Glaszylinder diente als Auffänger für das Metall oder Bariumoxyd, das bei der Zersetzung des Carbonats verdampft oder von der entstehenden Kohlensäure mitgerissen wird.

Diese Bariummengen betragen je nach der Dauer und der Höhe der Temperatur bei der Zersetzung 2 bis 5 mg. Die Versuchsröhren wurden mittels rotierender Ölpumpe und einer zweistufigen Quecksilberdiffusionspumpe entlüftet. Zwischen der Diffusionspumpe und der Röhre befand sich ein Ausfriergefäß mit flüssiger Luft. Das Vakuum wurde mit einem MacLeod gemessen, das einen Druck von 10^{-5} mm *Hg* noch genau zu messen gestattete. Nachdem die Röhre entlüftet war, wurde sie 1 Stunde lang auf 400° C gehalten, um die Wasserhaut von den Glaswänden zu entfernen. Die darauffolgende Zersetzung des Carbonates dauerte 15 bis 20 Minuten, dabei wurde die Oxydschicht auf eine Endtemperatur gebracht, die höher lag als die späteren Meßtemperaturen. Diese Endtemperatur von schätzungsweise 1500° K wurde so lange aufrecht erhalten, bis der Druck in der Röhre kleiner als 10^{-5} mm war, wozu ungefähr 2 bis 5 Minuten notwendig waren. Nach dem Abschmelzen der Röhre war sie für die eigentliche Messung fertig.

Ein Chromoxydfleck, der in der Nähe der Hülsenmitte lag, wurde vier- bis sechsmal pyrometriert, der Pyrometerfaden auf den aus diesen Messungen berechneten Mittelwert eingestellt und diese Temperatur mit der der höher oder tiefer liegenden Chromoxydflecken verglichen. Die Abweichungen waren meistens so gering, daß keine Helligkeitsunterschiede beobachtet werden konnten, d. h. die Temperaturunterschiede liegen innerhalb der Meßgenauigkeit des Pyrometers, nämlich innerhalb von $\pm 3°$. Die größten Abweichungen, die bei diesem Verfahren beobachtet wurden, betrugen $\pm 6°$. Nach dieser Messung wurde dann noch die Temperatur der Bariumoxydschicht bestimmt, um aus der berechneten wahren Temperatur und der des Bariumoxydes den Strahlungskoeffizienten für $\lambda = 0{\cdot}65\ \mu$ zu bestimmen und aus den Unterschieden Schlüsse über die Gleichmäßigkeit der Schicht bei den verschiedenen Röhren zu ziehen.

Die Röhren brannten je nach der Temperaturhöhe einige Minuten bis zu mehreren 100 Stunden. Die von der Schicht abdampfenden Teilchen schlagen sich auf dem Glaskolben nieder. Nach Beendigung des Abdampfvorganges wird der Kolben vorsichtig geöffnet, der verschiebbare Zylinder entfernt und der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst. Durch gelindes Eindampfen wird überschüssige Salzsäure entfernt und das entstandene Bariumchlorid durch Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. Der Niederschlag wird durch einen Porzellangoochtiegel filtriert, bis zur Gewichtskonstanz geglüht und

das Gewicht mittels Mikrowaage bestimmt. Die so bestimmte *Ba*-Menge entspricht aber noch nicht der gesamten abgedampften Menge; denn auf die außen an der Hülse vorbeiführenden Streben dampft ein Teil des Oxydes auf, so daß nicht alles auf die Glaswand gelangt. Durch Versuche wurde festgestellt, daß die auf die Streben aufgedampfte Menge ziemlich genau 10 % der auf die Glaswand gelangten beträgt.

Eine Kühlung des Kolbens durch flüssige Luft während des Verdampfungsvorganges erwies sich als nicht notwendig, sie wäre auch bei den langen Verdampfungszeiten sehr umständlich geworden. Die Kolbentemperatur betrug bei den Versuchen je nach der Höhe der Hülsentemperatur bis zu 150° C.

Die ersten Versuche wurden mit Hülsen aus technisch reinem Nickel vorgenommen. Die spektralanalytische Untersuchung dieser Nickelhülsen zeigte, daß folgende Verunreinigungen (Prozentgehalte aus quantitativen Vergleichsversuchen geschätzt) in der Hülse enthalten sind: Kupfer (0·2 %), Eisen (0·3 %), Magnesium (0·1 %), Mangan (< 0·05 %); sowie Spuren von Calcium. Das Nickel hat somit ungefähr einen Reinheitsgrad von 99·3 %, ungefähr der gleiche Wert wurde auch bei der quantitativen chemischen Analyse gefunden.

Während der Dauer der Verdampfung bewirkte das mitverdampfende Nickel (desgleichen Kupfer und Gold) einen metallischen Niederschlag auf dem Kolben, der die Hülsentemperatur durch Reflexion bis zu 30° erhöhte. Um diese Temperaturerhöhung durch die Rückstrahlung zu vermeiden, wurde der Wendelstrom während der Abdampfzeit in geeigneter Weise verringert. Das Maß der Stromverminderung wurde bei verschiedenen Temperaturen durch Beobachtung von „Steuerröhren" gewonnen, bei denen die pyrometrische Temperaturmessung der Oxydoberfläche während des Abdampfvorganges ermöglicht war.

Auf diese Weise wurde bei den entscheidenden Versuchen die Temperatur gleich gehalten. Zu diesen Versuchen wurden vier Röhren verwendet und diese je 1640 und 1650 sowie 3300 und 3302 Minuten gebrannt und hierbei je 7·71 und 7·83 sowie 18·42 und 14·54 mg verdampftes *BaO* gefunden. Die Abhängigkeit der Menge des verdampften Bariumoxydes von der Zeit ist eine Gerade. Dies ist ein Beweis für die Zuverlässigkeit der Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit auf diese Weise.

Der Druck wurde während der Verdampfungsdauer bei einigen Röhren mittels eines angeschmolzenen Ionisationsmanometers gemessen.

3. Messungen an verschiedenen Unterlagemetallen.

Nach den beschriebenen Vorversuchen wurden Messungen der V.G. an folgenden Unterlagen vorgenommen: Nickel, Platin, Elektrolytkupfer und Gold. Diese Metalle wurden technisch rein von der Firma Heraeus als Hülsen in den bereits angegebenen Abmessungen, nämlich 30 mm lang, 5 mm Außendurchmesser bei 0·2 mm Wandstärke, bezogen. Außerdem wurden aus 0·15 mm starkem, reinstem Nickelblech[1]) Hülsen in den gleichen Abmessungen hergestellt. Die meisten Versuche wurden mit Hülsen aus technisch reinem Nickel vorgenommen, dessen Zusammensetzung bereits oben mitgeteilt wurde. Das technisch reine Platin enthielt Verunreinigungen von Kupfer, Eisen und Spuren von Calcium und Magnesium. Die dem Platin verwandten Metalle wie Iridium, Rhodium, Palladium wurden nicht als Verunreinigungen betrachtet; einschließlich dieser Metalle wurde der Reinheitsgrad des Platins zu 99·9 % gefunden. In dem Kupfer der Kupferhülse konnten Spuren von Eisen, Nickel, Magnesium und Calcium nachgewiesen werden. Der spektroskopisch geschätzte Reinheitsgrad des Kupfers war mindestens 99·9 %. Die Goldhülsen wurden spektroskopisch nicht untersucht. Das benutzte Carbonylnickel hatte einen geschätzten Reinheitsgrad von 99·96 %, die noch vorhandenen Spuren von Verunreinigungen bestanden aus Kupfer und Magnesium.

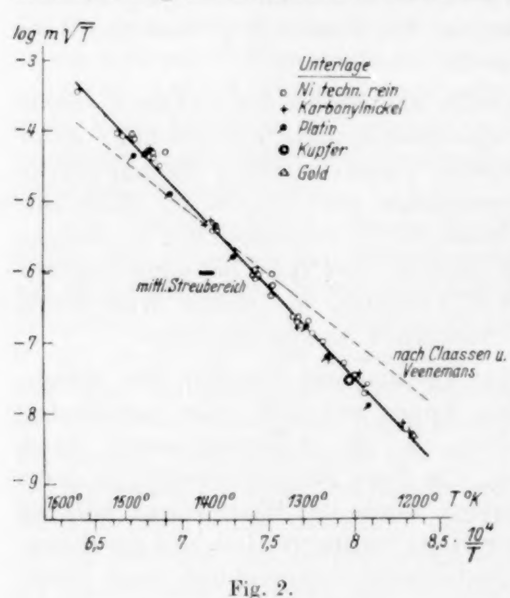


Fig. 2.

Die Versuche wurden genau so ausgeführt, wie es oben beschrieben wurde. In der Fig. 2 sind die von jeder Röhre erhaltenen

[1]) Aus Nickelcarbonyl von den I.G. Farbenwerken hergestellt.

Ergebnisse eingezeichnet. Als Abszisse dieser Darstellung wurde $1/T$, als Ordinate $\log m\sqrt{T}$ bzw. p gewählt, um die Ergebnisse entsprechend der integrierten und vereinfachten CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$\log p = C - K/T$$

als Gerade darzustellen. Die abgedampfte Menge m und der Sättigungsdruck p stehen nach der Formel

$$m = 0{\cdot}0585 \cdot p \cdot \sqrt{M/T}$$

zueinander in Beziehung. m wird hierbei in g/cm² sec, p in mm Hg gemessen, M bedeutet das Molekulargewicht und T die absolute Temperatur. Setzt man für Bariumoxyd die Werte ein, so ergibt sich

$$m \cdot \sqrt{T} = 0{\cdot}752 \cdot p.$$

In der Darstellung sind die Meßergebnisse jeder Röhre entsprechend der Unterlage verschieden gekennzeichnet. Mit der Gold- und Kupferunterlage wurden deshalb so wenig Versuche angestellt, weil infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes die Anwendung höherer Temperaturen nicht möglich war und auch schon bei niedrigen Temperaturen (~1250° K) ein Durchschmelzen der Hülsen an den Schweißstellen infolge von Legierungsbildung auftrat. So konnte von den Versuchen mit den Goldhülsen und auch mit den Kupferhülsen nur einer beendet werden, da die Hülsen der letzteren schon während der Zersetzung des Carbonates oder während des Abdampfens durchschmolzen. Der bei einigen Röhren gemessene Grad der Luftleere während des Abdampfvorganges war besser als 10^{-5} mm Hg. Der Strahlungskoeffizient des Bariumoxydes lag zwischen 0·18 und 0·30. Diese Streuung ist auf Unterschiede in der Korngröße und Schichtdicke zurückzuführen und bewegt sich in den sonst gemessenen Grenzen.

4. Erörterung der Ergebnisse.

Wie aus der Fig. 2 ersichtlich, liegen die Punkte mit ausreichender Genauigkeit auf einer Geraden, die der Gleichung

$$\log p\ (\text{mm } Hg) = -2{\cdot}60 \cdot 10^4/T + 13{\cdot}44$$

entspricht. Das schraffierte Rechteck gibt den durch die Versuchsanordnung und die Meßgenauigkeit bedingten Streubereich der einzelnen Messung an. Man sieht, daß alle Punkte innerhalb des Streubereiches genau auf der gezeichneten Geraden liegen.

Hieraus kann man folgern, daß die gefundenen Werte die wirkliche V.G. des Bariumoxydes darstellen. Die molare Verdampfungswärme des Bariumoxydes berechnet sich aus der gezeichneten Geraden

zu 119000 cal. Beim Vergleich der hier gemessenen Werte mit den von Claassen und Veenemans angegebenen fällt auf, daß hier die Gerade steiler verläuft, sonst aber in dem gemessenen Temperaturintervall in der gleichen Größenordnung liegt. Dieser steilere Anstieg ist gleichbedeutend mit einer größeren Verdampfungswärme.

Es sollen kurz die Möglichkeiten erörtert werden, durch die die abweichenden Ergebnisse bedingt sein könnten. Da die Oxydschicht kein einheitlich fester Körper, sondern ein ziemlich poröses Gebilde ist, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß nicht nur Oxydteilchen von der Oberfläche, wie bei einem homogenen festen Körper, sondern auch von innen heraus verdampfen. Durch das in der Oxydschicht vorhandene Temperaturgefälle und durch die abweichenden Arten der Temperaturbestimmung ließe sich tatsächlich ein steilerer Verlauf der Kurve bei der Temperaturmessung der Oberfläche gegenüber dem Verlauf bei der Messung der Temperatur der Unterlage erklären. Eine weitere Ursache für die Abweichungen der Messungen könnte in einer Veränderung des Strahlungskoeffizienten des Chromoxydes in Abhängigkeit von der Temperatur zu suchen sein. Wenn dies jedoch allein die gemessene Abweichung erklären sollte, müßten sich die gleichfalls gemessenen Strahlungskoeffizienten des Bariumoxydes erheblich stärker ändern, als es gefunden wurde. Auf der anderen Seite würde man Strahlungskoeffizienten des Chromoxydes von über 100% des schwarzen Körpers errechnen. Diese Möglichkeit kann also nicht allein der Grund für die Abweichung sein. Wie schon oben ausgeführt, ist eine Bariumoxydschicht, wie sie hier vorliegt, kein dichter, fester Körper, sondern man kann sie sich aus einem mehr oder weniger festen Kristallskelett bestehend vorstellen, dessen Porenvolumen von 30 bis 80% schwankt. Es ist denkbar, daß die durch verschiedene Fällungsarten des Carbonates hervorgerufenen Änderungen der Korngröße und Struktur auch die Verdampfungswärme des Oxydes beeinflussen.

5. Der Einfluß des Metalles der Unterlage auf die Art der Verdampfung.

Die in der Einleitung erwähnten Beobachtungen an technischen Oxydkathodenröhren müssen eine andere Ursache haben als anfangs vermutet wurde, da sich im Verlauf der Untersuchung herausstellte, daß die V.G. von der Unterlage unabhängig ist. Die ebenfalls eingangs erwähnte Möglichkeit einer Bariumreduktion durch die Unterlage könnte jetzt zur Klärung der oben angeführten Beob-

achtung herangezogen werden. Bei den Versuchen zeigten die Röhren mit Nickelunterlage einen metallischen Niederschlag auf dem Kolben, der von verdampftem Nickel und wahrscheinlich auch Bariummetall herrührte, denn beim Einlassen von Luft (Sauerstoff) wurde dieser Niederschlag heller, was auf eine Umsetzung von Barium zu Bariumoxyd schließen ließ. Bei einer Platinunterlage war der Kolbenniederschlag, falls überhaupt bemerkbar, weiß.

Der chemische Nachweis von Bariummetall zum Unterschied von Bariumoxyd durch Überführung des Metalles in das Nitrid und Nachweis des Stickstoffes als Ammoniak hatte ein negatives Ergebnis wohl deshalb, weil das gleichzeitig mitverdampfte Nickel das Bariummetall zu dicht einschließt. Es wurde daher versucht, das Bariummetall auf indirektem Wege nachzuweisen.

Es wird heutzutage allgemein angenommen, daß freies Bariummetall in und auf dem Bariumoxyd der Sitz und Träger der Elektronenemission ist[1]). Tritt nun durch Nickel als Unterlage eine teilweise oder vollständige Reduktion des Bariumoxydes ein, so muß im Gegensatz zu Platin eine alleinige Erhitzung auf genügend hohe Temperatur eine Elektronenemission hervorrufen. Die Versuche wurden an dem gleichen Aufbau, wie ihn Fig. 1 zeigt, vorgenommen. Als Anode dienten dabei drei 2 mm breite Platinringe, die in einem Abstand von 5 mm voneinander befestigt waren und einen Durchmesser von 12 mm hatten. Nach der Zersetzung des Carbonats wurde das Oxyd in der Röhre einem Sauerstoffdruck von ungefähr 1 bis 5 mm ausgesetzt, um möglicherweise durch das Bindemittel reduziertes Barium wieder ins Oxyd überzuführen.

Während das Oxyd mit der Platinunterlage bis zu 8 Minuten auf 1500° K erhitzt werden konnte, ohne bei einer Meßtemperatur von 1100° K einen merklichen Elektronenstrom zu liefern, genügte bei einer Nickelunterlage eine nur 1 Minute dauernde Erhitzung auf 1500° K, um bei der Meßtemperatur (1100° K) einen 50 bis 100fachen Elektronenstrom gegenüber einer Platinunterlage zu erhalten. Ein Elektronenstrom in gleicher Höhe konnte bei einer Platinunterlage durch Formierung [Bariummetallerzeugung durch Stromdurchgang, siehe Reimann[2]) und de Boer[3])] erzielt werden[4]). Weitere

[1]) Reimann, A. L., Thermionic Emission, Kap. 4. Oxide Cathodes (1934). de Boer, J. H., Electron Emission and Adsorption Phenomena, Kap. 14 (1935).
[2]) Reimann, A. L., siehe Anm. 1. [3]) de Boer, J. H., siehe Anm. 1. [4]) Wurde inzwischen bestätigt von Heinze, W. u. Wagener, S., Z. techn. Physik **17** (1936) 645.

Unterschiede zwischen einer Platin- und Nickelunterlage ergaben sich bei einer Druckmessung während des Abdampfvorganges, die sich ebenfalls durch eine Reduktion des Bariumoxydes erklären ließen. Bei der Messung des Kaltwiderstandes der Wolframheizwendel im Verlaufe des Abdampfvorganges wurde ein deutlicher Unterschied zwischen der Platin- und Nickelunterlage gefunden. Bei der Platinunterlage blieb der Widerstand nach einer anfänglichen geringen Erhöhung gleich, während bei einer Nickelunterlage eine dauernde Erhöhung festgestellt werden konnte, die auf eine Querschnittsabnahme durch Oxydation des Wolframdrahtes zurückzuführen ist. Sauerstoff entsteht durch Zerfall des bei der Reduktion des Bariumoxydes durch Nickel entstandenen Nickeloxydes.

Daß eine Reaktion in dem oben geschilderten Sinne bei hohen Temperaturen auftreten kann, wiesen H. v. Wartenberg und Moehl[1]) nach. Sie konnten zeigen, daß Wolfram bei hohen Temperaturen die Oxyde weit unedlerer Metalle, wie die des Aluminium, Zirkon, Thorium, reduziert. Es ist anzunehmen, daß Nickel im vorliegenden Fall sich ähnlich verhält.

Aus der Tatsache, daß innerhalb der Meßgrenzen keine Unterschiede der V.G. des Bariumoxydes auf einer Platin- und Nickelunterlage gefunden wurden, kann man den Schluß ziehen, daß die Reduktion durch das Nickel nicht am festen Bariumoxyd auftritt. Es bleibt dann nur die Annahme übrig, daß das Bariumoxyd vom Nickel entweder in der Dampfphase oder im Augenblick der Ablösung aus dem Kristallgitter reduziert wird. Eine gewisse Bestätigung für diese Ansicht bringt eine Untersuchung von J. H. de Boer und E. J. W. Verwey[2]), wonach die Erdalkalioxyde im Dampfzustand aus Atommolekülen bestehen, während sie im festen Zustand Ionengitter bilden.

Vorliegende Arbeit wurde mit Erlaubnis von Herrn Direktor Dr. Mey in der Empfängerröhren-Entwicklungsabteilung des Werks A der Osram-Gesellschaft ausgeführt.

Für die Anregung und Förderung bei der Durchführung der Arbeit bin ich den Herren Dr. Statz und Dr. E. Wiegand zu Dank verpflichtet.

[1]) v. Wartenberg, H. und Moehl, H., Z. physik. Chem. **128** (1927) 439.
[2]) de Boer, J. H. und Verwey, E. J. W., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936) 443—450.

Über die Bestimmung von Sauerstoff beim Aktivieren von Erdalkalioxydkathoden[1]).

Von

Heinz Isensee.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 37.)

Die elektrolytische Zerlegung von Bariumoxyd bei der Aktivierung von Oxydkathoden wird durch Bestimmung des entstehenden Sauerstoffs untersucht.

Hierzu wird die Knallgasreaktion bei niedrigen Drucken benutzt. Mit diesem Verfahren können Sauerstoffmengen unterhalb 2 γ bestimmt werden. Die Genauigkeit wird durch die Empfindlichkeit des verwendeten Druckmessers bestimmt.

An mit einem Gemisch der Erdalkalioxyde bedeckten Kathoden wird aus der Menge des gefundenen Sauerstoffs festgestellt, daß der Anteil der elektrolytischen Leitung an der Gesamtleitung beim Beginn der Aktivierung etwa 2 $^0/_{00}$ beträgt und mit zunehmender Aktivierung stark abnimmt. Wenn etwa 2 $^0/_{00}$ aller Oxydmoleküle durch Elektrolyse zu Bariummetall reduziert worden sind, kann nur noch elektronische Leitung beobachtet werden. An reinem Bariumoxyd kann beim Ausschluß von Reduktion innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit keine Abnahme des Ionenstromanteiles festgestellt werden. An reinem Strontiumoxyd war zwischen 950° und 1080° C keine Elektrolyse zu beobachten.

Der aktivierte Zustand der Erdalkalioxydkathode bleibt beim Behandeln mit Sauerstoff unter den üblichen Versuchsbedingungen zum großen Teile erhalten.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Elektrolyse beim Aktivieren von Oxydkathoden nur unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden kann und bei der Anwendung des Verfahrens nur eine untergeordnete Rolle spielt. Es wird die Möglichkeit erörtert, daß der Emissionsstrom durch Wanderung der Elektronen des überschüssigen Bariummetalls im elektrischen Feld erhöht werden kann, ohne daß das Oxyd merklich elektrolytisch zerlegt wird.

Einleitung.

Über die Aktivierung von Erdalkalioxydkathoden sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden[2]). Nach den bisherigen Ergebnissen gilt als sicher, daß die hohe spezifische Emission dieser Kathoden durch metallisches Barium verursacht wird. Bei der in der Technik üblichen Verwendung unedler Trägermetalle wird wahrscheinlich Bariummetall rein chemisch, beim Erhitzen, durch Reduzierung des Bariumoxydes erzeugt. Dagegen muß bei Platin als

[1]) Auszug aus: Isensee, H., Diss. Universität Berlin 1936. [2]) Zusammenfassende Darstellung bei: de Boer, I. H., Electron Emission and Adsorption Phenomena. Kapitel 14. 1935.

Trägermetall beim Erhitzen Emissionsstrom fließen. Dabei wird nach den bisherigen Untersuchungen das Bariumoxyd elektrolytisch zerlegt. Wird der dabei freiwerdende Sauerstoff abgepumpt oder chemisch gebunden, so bleibt eine entsprechende Menge Bariummetall im Oxyd zurück und dies ist als die Ursache für die Erniedrigung der Austrittsarbeit für Glühelektronen anzusehen.

In der vorliegenden Arbeit sollte die elektrolytische Zersetzung des Bariumoxydes durch Bestimmung des abgeschiedenen Sauerstoffs verfolgt werden, bei gleichzeitiger Messung der durch das metallische Barium verursachten Änderung des Anteiles der Ionenleitung an der Gesamtleitung. Ferner sollte aus der Gesamtsauerstoffmenge der Gehalt der Oxydkathode an metallischem Barium bestimmt werden.

Bariumbestimmungen an aktivierten Oxydkathoden hat zuerst Berdennikowa[1]) gemacht und gefunden, daß etwa 0·1‰ des Gesamtstromes elektrolytisch geleitet wird. Nach von de Boer[2]) angeführten unveröffentlichten Messungen von Clausing sind ¼% der Anzahl der Oxydmoleküle einer aktivierten Oxydkathode zu Metallatomen reduziert. Der Sauerstoff wurde bisher nur qualitativ nachgewiesen, spektroskopisch von Detels[3]) und massenspektrographisch von Barton[4]). Meyer und Schmidt[5]) haben die Veränderung der Leitfähigkeit einer Bariumoxydschicht untersucht, die durch Gleichstrombehandlung verursacht wird. Sie fanden, daß die Leitfähigkeit und Emission gleichlaufend ansteigen, und daß eine anfänglich zum Teil elektrolytische Leitung in bevorzugt elektronische Leitung übergeht. Schriel[6]) hat die Einwirkung von Bariummetall auf Bariumoxyd untersucht und gefunden, daß ein Suboxyd von einer bestimmten Zusammensetzung auf chemischem Wege nicht herstellbar ist. Dagegen löst sich Bariumoxyd bei Glühtemperatur in Bariummetall zu etwa 30%. Ferner nimmt Bariumoxyd etwa 1% Bariummetall auf.

Die hier zur Bestimmung des Sauerstoffes angewandte Knallgasreaktion bei niedrigen Drucken ist mehrfach untersucht worden. Tanner und Taylor[7]) und Reischauer[8]) fanden teilweise Wasser-

[1]) Berdennikowa, T. P., Sowj. Physik **2** (1932) 77. [2]) Zusammenfassende Darstellung bei: de Boer, I. H., Electron Emission and Adsorption Phenomena. Kapitel 14. 1935. [3]) Detels, F., Jahrbuch der drahtlosen Telegraphie und Telephonie. 1927. 30, 10 und 52. [4]) Barton, H., Physic. Rev. **26** (1925) 360. [5]) Meyer, W. und Schmidt, A., Z. techn. Physik **13** (1932) 137. [6]) Schriel, M., Diss. T. H. Berlin 1936. [7]) Tanner, H. G. und Taylor, G. B., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1289. [8]) Reischauer, H., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 399.

stoffsuperoxydbildung, während WIIG[1]) reine Wasserbildung feststellte. Die in der Dissertation[2]) eingehend beschriebene Untersuchung dieser Reaktion ergab, daß sich in der vorliegenden Versuchsanordnung nur Wasser bildete. Bei Sauerstoffmengen oberhalb 2γ wurden durch die Diffusionspumpe P Abweichungen hervorgerufen. Bei den vorliegenden Mengen unterhalb 2γ wurde die Meßgenauigkeit des MACLEOD-Druckmessers erreicht. Die Abweichungen betrugen etwa $0{\cdot}02\,\gamma$ Sauerstoff.

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung zur Sauerstoffbestimmung beim Aktivieren der Oxydkathoden. Der in der Versuchsröhre R

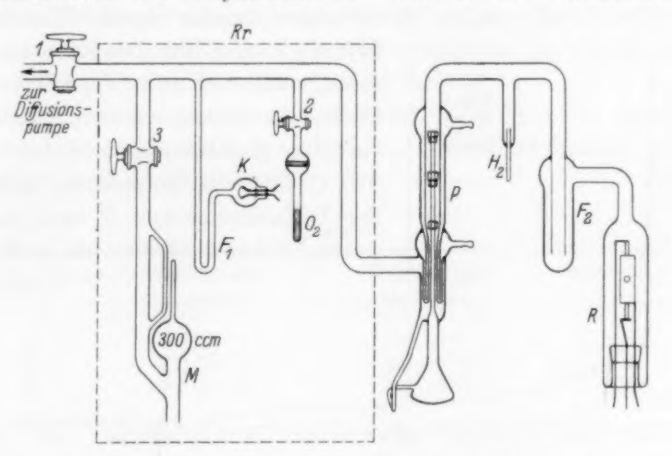


Fig. 1. $F_{1,2}$ = Gasfallen, mit flüssiger Luft gekühlt.

gebildete Sauerstoff wurde durch die Diffusionspumpe P nach dem Reaktionsraum Rr gepumpt. Hier wurde der Sauerstoff nach dem Zumischen von Wasserstoff durch das Palladiumröhrchen H_2 am Platinkontakt K zu Wasser verbrannt. Das Wasser wurde in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle F_1 niedergeschlagen. Der Rauminhalt des Reaktionsraumes wurde zu 595 ± 5 cm³ bestimmt, so daß aus der am MACLEOD-Druckmesser M gemessenen Druckabnahme die Sauerstoffmenge berechnet werden konnte.

Die Versuchsröhre R enthielt als Kathode ein Platinband ($2{\cdot}5 \times 0{\cdot}125 \times 100$ mm). 40 bis 50 mm der Länge waren mit der Mischung der Carbonate oder mit reinem Carbonat bedeckt. Zuerst

[1]) WIIG, E. O., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2673. [2]) Auszug aus: ISENSEE, H., Diss. Universität Berlin 1936.

wurden Gemische aus 50 % Bariumcarbonat, 30 % Strontiumcarbonat und 20 % Calciumcarbonat, dann reines Bariumcarbonat und reines Strontiumcarbonat für sich untersucht. Als Anode diente ein zylindrisch gebogenes Platinblech von 0·1 mm Stärke. Durch ein Loch wurde mit einem Siemens-Mikropyrometer die schwarze Kathodentemperatur bestimmt. Zur Berechnung der wahren Temperatur wurde das Strahlungsvermögen des Oxyds für 0·65 μ zu 0·20 angenommen[1]). Die Zuführungen bestanden aus Nickel. Nach dem sorgfältigen Auspumpen der Versuchsanordnung wurde die Röhre bei 430° bis 450° C etwa $1^1/_2$ Stunde ausgeheizt. Die Anode wurde bei etwa 1100° C mit einem Hochfrequenzsender durch Wirbelstromheizung ausgeglüht. Die Kathode wurde solange auf etwa 1030° C erhitzt, bis die Carbonate zersetzt waren und die Druckzunahme im Reaktionsraum bei 930° bis 970° C Kathodentemperatur, bei laufender Diffusionspumpe P und geschlossenem Hahn 1 kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$ mm Quecksilber in 1 Minute war. Diese Vorbehandlung mußte genau eingehalten werden. Wurden die Elektroden bei höherer Temperatur oder zu lange ausgeglüht, so wurde die Kathode ohne Stromentnahme aktiviert. Bei tieferer Glühtemperatur und geringerer Glühdauer störten die aus den Elektroden kommenden reduzierenden Gase.

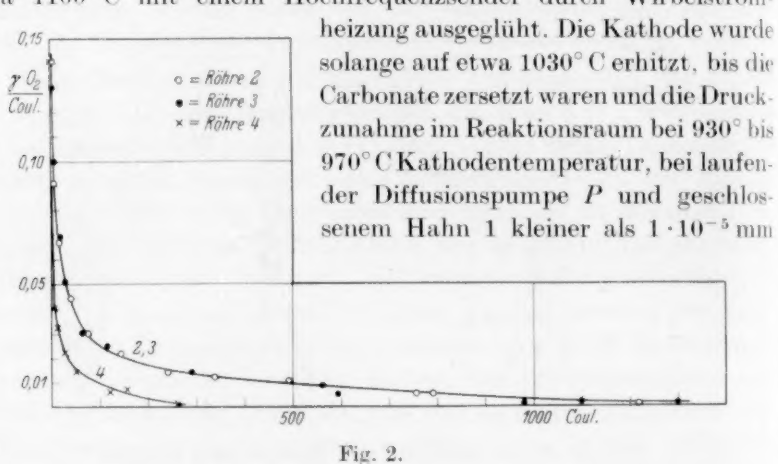


Fig. 2.

Zur Aktivierung wurde bei 930° bis 970° C 110 Volt Anodenspannung angelegt. In Abständen von 10 bis 20 Minuten wurden Anodenspannung und Heizung abgeschaltet und der Sauerstoff im Reaktionsraum nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Für jeden dieser Formierabschnitte wurde aus Strom- und Zeitmessung die Anzahl Coulomb berechnet, die durch die Oxydschicht geflossen waren und den Sauerstoff erzeugt hatten.

[1]) Nach in der Osram-Gesellschaft ausgeführten unveröffentlichten Messungen.

Fig. 2 zeigt die von einem Coulomb erzeugte Sauerstoffmenge in Abhängigkeit von der Gesamtstrommenge. Röhre 1 lieferte zu niedrige Werte. Die Kathode war kurzzeitig auf 1160° C erhitzt worden. Bei den Röhren 2 bis 4 betrug der Anteil des Ionenstromes am Gesamtstrom beim Beginn der Aktivierung etwa 2‰. Der elektrolytische Stromanteil nahm zunächst schnell und dann immer langsamer ab, bis am Schluß der Aktivierung keine meßbaren Sauerstoffmengen mehr erzeugt wurden und der Ionenstromanteil kleiner als 0·01‰ wurde. Bei Röhre 4 fiel die Kurve steiler ab, weil die Kathode nur ¼ der Oxydmenge der anderen Kathoden enthielt. Die in den einzelnen Formierabschnitten gefundenen Sauerstoffmengen wurden zusammengezählt und aus der Gesamtmenge die Menge des entstandenen Metalles berechnet (siehe Tabelle 1).

Danach wurden bei der Aktivierung etwa 2‰ der Anzahl der Oxydmoleküle elektrolytisch zerlegt, d. h. der Metallanteil war unabhängig von der Schichtstärke.

Tabelle 1.

Röhre	Oxydmenge in Molen	Metallmenge in Molen	Metallgehalt in ‰
2	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	2·4
3	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	2·1
4	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$	1·6

Bei der Untersuchung des reinen Bariumoxydes mußte die Temperatur etwa 30° C höher gewählt werden, da sonst die Aktivierung zu langsam vor sich ging.

Fig. 3 zeigt die Sauerstoffmengen für 1 Coulomb in Abhängigkeit von der Gesamtstrommenge. Die ausgezogene Kurve zeigt vergleichsweise die in Fig. 2 dargestellten Ergebnisse der Röhren 2 und 3, deren Kathoden etwa die gleichen Oxyd-

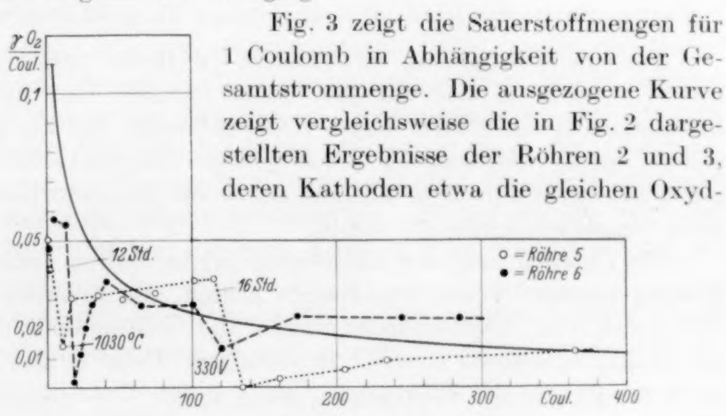


Fig. 3.

mengen, aber Gemische enthielten. Die Meßpunkte gehören zu den mit reinem Bariumoxyd bedeckten Kathoden der Röhren 5 und 6. Der Ionenstromanteil betrug anfänglich etwa 0·5 ‰ und nahm in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht merklich ab. Das reine Bariumoxyd war gegen Reduktion sehr empfindlich. Wenn beim Stehen über Nacht die flüssige Luft an der Falle F_2 (Fig. 1) soweit verdampfte, daß nur noch der unterste Teil der Falle gekühlt wurde, gelangten wahrscheinlich Spuren Hahnfett zur Kathode, die reduzierend wirkten. Nach 16stündigem Stehen (Fig. 3, Röhre 5) war keine Elektrolyse mehr feststellbar. Beim weiteren Aktivieren nahm der Ionenstrom wieder zu. Nach 12stündigem Stehen (Fig. 3, Röhre 6) nahm der Ionenstrom schnell wieder zu und erreichte fast die alte Höhe. Ähnlich wirkten Glühen in Wasserstoff von niedrigem Druck, Aktivieren bei 1030° C (Röhre 5) oder bei 330 Volt Anodenspannung (Röhre 6, wahrscheinlich Gasabgabe der Anode durch Elektronenstoß).

Bei den Versuchen mit reinem Strontiumoxyd wurde zwischen 950° und 1080° C keine Elektrolyse beobachtet.

Zum Schluß sollte untersucht werden, ob durch Behandeln aktivierter Kathoden mit Sauerstoff der durch hohe elektrolytische Leitung gekennzeichnete nicht aktivierte Zustand wieder hergestellt werden konnte.

Tabelle 2. Sauerstoffbehandlung.

	Kathoden-temperatur °C	Sauerstoffdruck in mm *Hg*	Behandlungs-dauer
1.	980	0·3	100 Minuten
2.	980	0·05	70 Minuten
3.	25	50	12 Stunden

Nach dem Ausglühen im Vakuum (Kathode 1030° C, Anode 1100° C) wurde in der üblichen Weise formiert und Sauerstoffbestimmungen ausgeführt. Dabei wurde gefunden, daß die Emission schnell anstieg und daß der durch geringe elektrolytische Leitung gekennzeichnete aktivierte Zustand durch die Sauerstoffbehandlung nicht wesentlich verändert wurde.

Die Untersuchung der Aktivierung ergibt, daß es unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln gelingt, die Elektrolyse beim Aktivieren von Oxydkathoden durch die Bestimmung des freiwerdenden Sauerstoffs messend zu verfolgen. Dabei ist das Bariumoxyd der Träger der Elektrolyse, wie aus den Untersuchungen an den reinen Oxyden hervorgeht. Das freiwerdende Bariummetall setzt

bei den gemischten Oxyden den Anteil des elektrolytischen Stromes am Gesamtstrom herab. Wenn etwa 2‰ der Anzahl der Oxydmoleküle durch den Emissionsstrom zerlegt worden sind, werden nur noch weniger als 0·01‰ des Stromes elektrolytisch geleitet. Dagegen ist beim reinen Bariumoxyd in den zur Verfügung stehenden Zeiten bei Vermeidung von Reduktion keine Abnahme des Ionenstromes festzustellen. So betrug bei Röhre 6 der Ionenstromanteil noch 0·3‰, obgleich schon 4‰ der Anzahl der Bariumoxydmoleküle durch den elektrischen Strom reduziert worden waren. Dieser Unterschied zwischen den Oxydgemischen und dem reinen Bariumoxyd hat wahrscheinlich dieselben Ursachen, wie die bei der betriebsmäßigen Herstellung beobachtete Tatsache, daß mit Oxydgemischen bedeckte Kathoden Vorteile gegenüber reinem Bariumoxyd aufweisen. Über die Ursachen ist jedoch wenig bekannt. Es wird angenommen, daß sie in der Änderung des Kristallgitterabstandes durch Mischkristallbildung[1]) zu suchen sind.

Werden bei der Vorbehandlung die vorgeschriebenen Vorsichtsmaßregeln nicht beachtet, so tritt auch bei Verwendung von Platin als Trägermetall beim Glühen ohne Stromentnahme Aktivierung ein. Die Ursache dieser Aktivierung konnte in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt werden. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten:

1. reine Reduktionswirkung durch Platin oder im Platin enthaltene Verunreinigungen (unedle Metalle, Kohlenstoff oder reduzierende Gase),

2. rein thermische Zersetzung im Sinne von GEHRTS[2]).

Jedenfalls spielt die Elektrolyse beim Aktivieren von technischen Oxydkathoden nur eine untergeordnete Rolle. Auch die Oxydschichten, an denen die Elektrolyse nachgewiesen wurde, leiteten schon am Anfang der elektrischen Aktivierung 99·8% des Stromes elektronisch. Das Oxyd scheint also schon nach der Carbonatumsetzung einen Bariummetallüberschuß über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus zu enthalten. Darauf deuten auch die Spuren Sauerstoff hin, die beim Erhitzen ohne Stromentnahme gefunden wurden.

Die geringfügige Änderung der elektrolytischen Leitung durch die Sauerstoffbehandlung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen,

[1]) BURGERS, W. G., Z. Physik **80** (1933) 352. [2]) GEHRTS, A., Z. techn. Physik **11** (1930) 246.

daß unter den gewählten Versuchsbedingungen nur das an der Oberfläche der Kristallite befindliche Bariummetall oxydiert wird. Das schnelle Ansteigen des Emissionsstromes nach dem Ausglühen der Elektroden braucht nicht mit einer Aktivierung durch Elektrolyse verbunden zu sein. Wie POHL und seine Mitarbeiter[1]) festgestellt haben, sind in Alkalihalogenidkristallen, die durch Alkalimetallüberschuß verfärbt sind, bei höheren Temperaturen die Elektronen des überschüssigen Metalles beweglich und wandern im elektrischen Feld. So gelingt es, die Elektronen durch Anlegen einer Spannung aus dem Kristall herauszuziehen und den Kristall zu entfärben. Es ist demnach möglich, daß auch im Bariumoxyd bei den vorliegenden hohen Temperaturen beim Anlegen der Anodenspannung die Elektronen des überschüssigen Bariummetalles eine Vorzugsrichtung nach der Oberfläche hin erhalten. Dann würde aber durch die Anreicherung des Bariums an der Oberfläche Emissionserhöhung eintreten müssen.

[1]) POHL, R. W., Physik. Z. **35** (1934) 107. STASIW, O., Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1** (1932).

Aus dem Laboratorium der Osram-Werke, Berlin.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 36. 1200.

Über die scheinbaren Molvolumina gelöster Elektrolyte. III[1]).

Ein Dilatometer zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren und partiellen molaren Volumina.

Von

W. Geffcken, A. Kruis und L. Solana.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 37.)

Es wird ein Apparat beschrieben, mit dem sich die bei einer schrittweisen Mischung zweier Flüssigkeiten eintretende Volumenänderung auf $\pm 0{\cdot}0_3 2$ cm³ genau ermitteln läßt. Man erhält auf diese Weise sehr genaue Konzentrationskurven des scheinbaren Molvolumens der einzelnen Stoffe. Die Genauigkeit des ausgearbeiteten Verfahrens entspricht der von Dichtemessungen auf 1 Einheit der sechsten Dezimale. Zur Erläuterung der Genauigkeit werden vier Meßreihen an *NaBr*-Lösungen zwischen 6·6 und 0·2 norm. angegeben. Es wird auf Vorteile und Anwendungsgebiete der Apparatur hingewiesen.

Auf Grund genauer Molvolumenmessungen[2]) unterhalb 1 norm. konnte nachgewiesen werden, daß die MASSONsche Regel, nach der das scheinbare Molvolumen Φ und das partielle molare Volumen lineare Funktionen der Wurzel aus der Volumkonzentration sind[3]), nur eine gute Näherung darstellt. Bei genügender Genauigkeit der Meßpunkte werden nämlich deutliche Abweichungen erkennbar, derart, daß die $\Phi - \sqrt{C_v}$-Kurven S-förmig geschwungen erscheinen, und zwar anscheinend individuell verschieden. Erst bei sehr kleinen Konzentrationen wird ein Einbiegen in eine aus der DEBYEschen Elektrolyttheorie folgende[4]) Grenzneigung wahrscheinlich. Es schien uns von Interesse, den erwähnten eigenartigen Kurvenverlauf näher zu verfolgen, da er Aufschlüsse über das wichtige Konzentrationsgebiet versprach, wo die Gesetze der DEBYEschen Theorie versagen und wo der Einfluß der VAN DER WAALSschen Kräfte[5]), die Änderung der Struktur des Wassers[6]), die sterische Raumerfüllung, die sich etwa

[1]) Vgl. I.: GEFFCKEN, W., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 1. [2]) GEFFCKEN, W., BECKMANN, CH. und KRUIS, A., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 398. GEFFCKEN, W. und PRICE, D., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 81. KRUIS, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 1. [3]) MASSON, O., Philos. Mag. (7) **8** (1929) 218. GEFFCKEN, W., (I), loc. cit. [4]) REDLICH, O. und ROSENFELD, P., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 65. Z. Elektrochem. **37** (1931) 705. [5]) KORTÜM, G., Z. Elektrochem. **42** (1936) 287. [6]) Vgl. die Zusammenstellung bei: KRUIS, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 82.

durch das grobmechanische Modell des Schüttvolumens ungleicher, unrunder Körper veranschaulichen läßt, die Bildung von Molekül- und Hydratkomplexen[1]) usw. wirksam wird.

Unsere bisherigen, sehr zeitraubenden Methoden anzuwenden war nicht zweckmäßig, da die Kurven durch sehr zahlreiche und dicht liegende Meßpunkte festgelegt werden mußten. Wir suchten deshalb ein Verfahren zu finden, das mit einem Minimum an Aufwand unmittelbar und sehr genau eine beinahe kontinuierliche Folge von Werten des scheinbaren Molvolumens als Funktion der Konzentration ergeben sollte. Eine einfache Lösung dieser Aufgabe schien uns nach dem Dilatometerverfahren möglich.

I. Beschreibung des Meßverfahrens.

1. Allgemeine Gesichtspunkte.

Der Grundgedanke war dabei der, daß das Dilatometer die Summe der Volumina zweier Flüssigkeiten anzeigen sollte, die während der Messung schrittweise vermischt werden[2]). Die bei der Vermischung eintretende Änderung des Gesamtvolumens ist unmittelbar der Änderung des scheinbaren Molvolumens der einen Komponente verhältnisgleich, da ja definitionsgemäß bei der Berechnung des scheinbaren Molvolumens der Raumbedarf der übrigen Komponenten konstant gesetzt wird.

Der grundsätzliche Aufbau des Apparates läßt sich folgendermaßen beschreiben. Das Gefäß G (Fig. 1) enthält im unteren Teil Quecksilber, im oberen die zu verdünnende Lösung. Öffnet man den am unteren Ende befindlichen Hahn H_1, so fließt das Quecksilber in die kalibrierte Kugel K, die vorher mit Wasser gefüllt war. Dieses Wasser strömt, vom Quecksilber verdrängt, durch das Rohr R in das Gefäß G und verdünnt die dort befindliche Lösung. Tritt hierbei eine Kontraktion auf, so sinkt der Quecksilbermeniscus in einer an G angeschlossenen kalibrierten Kapillare. Durch Öffnung des Hahnes H_2 kann das Quecksilber aus der Kugel in das Gefäß W abgelassen und über C_3 wieder durch Wasser ersetzt werden. Man kann jetzt das Spiel wiederholen bis die Hauptmenge des Quecksilbers in G in das

[1]) Vgl. die Zusammenstellung bei: DOEHLEMANN, E. und FROMHERZ, H., Z. physik. Chem. (A) **171** (1935) 353. [2]) In seiner einfachsten Form war dieser Gedanke erstmalig von E. WADE (J. chem. Soc. London **75** (1899) 254) verwendet worden, der in einem U-Rohr Lösungsmittel und konzentrierte Lösung zunächst durch einen Quecksilberverschluß getrennt hielt und dann durch Schütteln Mischung herbeiführte.

Gefäß W geflossen ist. Dadurch, daß die Kugel kalibriert ist, kennt man genau die Menge des Verdünnungswassers, also auch die jeweilige Konzentration der Lösung in G, falls die Konzentration zu Beginn des Versuches gegeben war. Der Apparat ist während der ganzen Messung völlig mit Flüssigkeit gefüllt, so daß jede Volumenänderung von der Kapillare angezeigt werden muß.

Fordert man eine hohe Meßgenauigkeit, so müssen bei der technischen Durchführung der Versuchsanordnung folgende Bedingungen erfüllt werden.

1. Die Temperatur des ganzen Apparates muß sehr sorgfältig konstant gehalten werden. Der Apparat muß sich also völlig in der Thermostatenflüssigkeit befinden.

2. Die Lösung in G muß vollständig durchgemischt sein, die freiwerdenden Verdünnungswärmen müssen sich rasch ausgleichen.

3. Beim Füllen der Gefäße darf keine Luftblase eingeschlossen bleiben. Das Einfüllen einer genau abgemessenen Menge einer Lösung bekannten Gehaltes muß rasch und einfach zu bewerkstelligen sein.

4. Der Druck in den Gefäßen muß stets gleich bleiben, damit diese ihr Volumen weder verkleinern noch vergrößern. Druckänderungen können durch verschiedene Höhe des Quecksilbers in der kalibrierten Kapillare entstehen.

5. Die Empfindlichkeit soll trotz großen Meßbereiches sehr hoch sein. Die Messung muß verhältnismäßig rasch ausführbar sein.

2. Der Aufbau der Apparatur.

Die erwähnten Forderungen führten zu der in Fig. 1 schematisch dargestellten Konstruktion[1]). Vom unteren Ende des Mischgefäßes G (Inhalt etwa 250 cm³) führt eine Kapillare über den mit Feineinstellung versehenen Kapillarhahn H_1 in die Kugel K. Dadurch, daß die Kapillare als feine Spitze in die Kugel hineinragt, wird ein Zurück-

[1]) Zur Vermeidung einer allzu großen Druckempfindlichkeit wurde ziemlich starkwandiges Glas verwendet. Das hat bei der Kompliziertheit der Verbindungen zur Folge, daß Spannungen im Glas entstehen, die leider zu häufigem Springen des Apparates an den kapillaren Verbindungen führten. Wir raten deshalb, den Apparat aus Quarz herstellen zu lassen, wodurch auch thermische Nachwirkungen vermieden werden, falls man bei verschiedenen Temperaturen arbeitet. Bei Herstellung aus Glas müßte eine Nachkühlung des gesamten Gerätes, wie sie bei optischen Gläsern üblich ist, erfolgen. Bei der Konstruktion des glasbläserischen Teiles war uns die Sachkenntnis und Erfahrung von Herrn Glasbläser Wolf der Firma Dr. Bender & Hobein (München) von großem Wert.

dringen von Wasser in sie vermieden. An die Kugel schließen oben und unten kalibrierte Kapillaren an. Das beim Öffnen des Hahnes H_1 ausströmende Quecksilber kann höchstens einige Teilstriche tief in die untere Kapillare hineinlaufen. H_1 wird geschlossen, sobald das Quecksilber in die obere Kapillare gelangt ist. Man füllt mög-

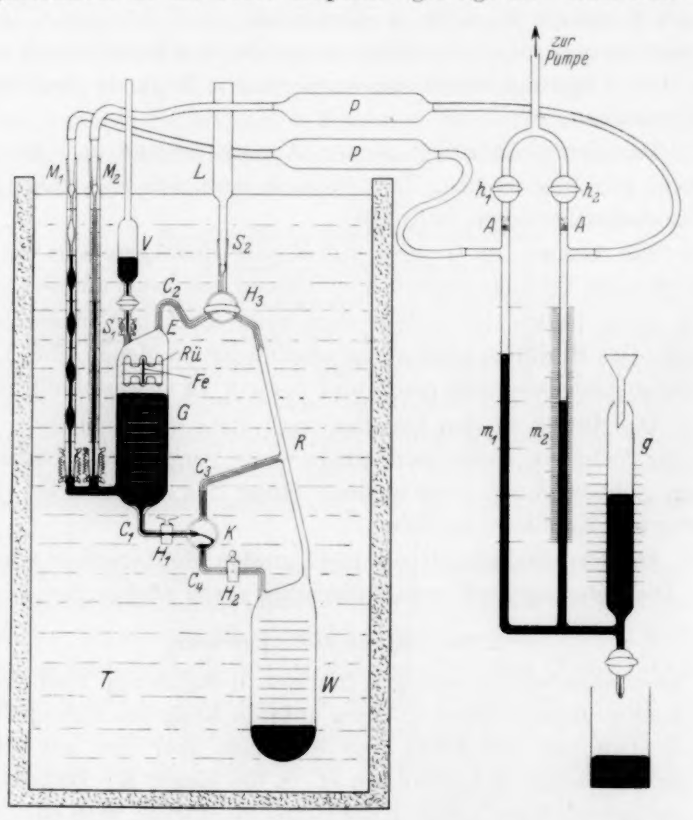


Fig. 1. Schematische Darstellung der dilatometrischen Meßanordnung.

lichst immer bis zum gleichen Skalenstrich. Das Zuviel oder Zuwenig wird als Korrektur genau abgelesen. Das Volumen der Kugel wurde durch wiederholtes Auswägen mit Quecksilber[1]) zu $5{\cdot}824 \pm 0{\cdot}0_21$ cm³

[1]) Wir ließen etwa 30 Kugelfüllungen im unteren Gefäß sich sammeln, wobei der Apparat wie bei einem normalen Versuch mit Wasser gefüllt war. Auf diese Weise ist der Einfluß einer etwaigen Wasserhaut zwischen Glas und Quecksilber berücksichtigt.

bei 25·00° C bestimmt. Die Kapillaren C_3 und C_4 am oberen und unteren Ende gestatten eine Bestimmung der Quecksilbermenge auf $0·0_21$ cm³.

Öffnet man den sehr genau gearbeiteten Hahn H_2, so fließt die Quecksilberfüllung in das Wassergefäß W (Inhalt etwa 350 cm³). Die Verbindung von W über R mit G erfolgt über einen Dreiweghahn H_3, der mit größter Sorgfalt ausgeführt wurde. Kapillare C_2 verbindet H_3 mit G. Ihre Biegung bezweckt, daß winzige Luftbläschen, deren Auftreten sich manchmal trotz größter Sorgfalt nicht vermeiden läßt, sich am höchsten Punkt ansammeln. Dort kann ihre Größe dauernd kontrolliert werden. Der Übergang von C_2 nach G ist zur genauen Festlegung des Lösungsvolumens ziemlich scharf. Die Menge des in C_2 bis zum Hahnküken verbleibenden Wassers muß genau bekannt sein[1]), da C_2 beim Füllen des Apparates mit Lösung, nach der ersten Verdünnung aber mit Wasser angefüllt ist. Sowohl G wie W sind an ihrem oberen Ende abgeschrägt, damit sich beim Füllen keine Luftsäcke bilden. Im oberen Teil von G schwimmt ein Rührer *Rü* aus Glas, der innen ein Eisenstäbchen *Fe* enthält und durch einen kräftigen Elektromagneten bewegt werden kann.

Im Schliff S_1 sitzt eine Pipette V mit Hahn zum Nachfüllen von Quecksilber. Die Schliffverbindung S_1 ist sehr sorgfältig so hergestellt, daß sich keine Luftblasen an ihr festsetzen können. Die Kapillare von V ist im Schliffteil nach unten stark verjüngt, wodurch weitgehend verhindert wird, daß beim Schütteln des Apparates Quecksilber heraustropft und Lösung eindringt.

Die beim Verdünnen der Lösung eintretende Änderung des Gesamtvolumens wird auf folgende Weise bestimmt. Die eine der beiden Meßröhren, eine möglichst gleichmäßige, genau geteilte Kapillare, besitzt zwischen dem obersten und untersten der 100 Skalenstriche ein Volumen von 0·1 cm³ [2]). Das zweite Röhrchen enthält fünf Kugeln von je 0·1 cm³ Inhalt, die durch feine Kapillarstücke miteinander in Verbindung stehen. Durch Ansaugen am oberen Ende des Röhrchens kann das Quecksilber auf die Höhe der einzelnen, an den Kapillarstücken zwischen den Kugeln angebrachten Marken eingestellt werden. Dadurch kann man stets erreichen, daß der Quecksilbermeniscus in der Kapillare M_2 innerhalb des kalibrierten Teiles liegt. Man hat auf diese Weise einen Meßbereich von 0·6 cm³ zur

[1]) Sie betrug $0·10_0 \pm 0·0_23$ g. [2]) Es wurde durch sorgfältiges Auswägen mit Quecksilber zu $0·1061_5 \pm 0·0_45$ cm³ bestimmt.

Verfügung bei einer Ablesegenauigkeit von $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Skalenteile der Meßkapillare, entsprechend $1-2 \cdot 10^{-4}$ cm³.

Die beiden Meßkapillaren sind über Puffergefäße *P* mit einer Vorrichtung verbunden, welche die Lösung in *G* stets unter dem gleichen Druck zu halten gestattet. Diese ist nichts anderes als ein Abbild des Apparates selbst, insofern sie aus drei kommunizierenden Schenkeln besteht. Die Maßstäbe m_1, m_2 und g gleichen denen von M_1, M_2 und *G* ebenso die gegenseitige Lage der Skalen [1]). Man erkennt leicht, daß bei entsprechender Höhe der *Hg*-Säulen in den beiden kommunizierenden Systemen die Lösung in *G* sich lediglich unter ihrem eigenen hydrostatischen Druck befindet. Diese „Kompensationsstellung" erreicht man dadurch, daß man in demselben Maße, wie in *G* das *Hg*-Niveau absinkt, auch in g Quecksilber ablaufen läßt. Durch Absaugen oder Einströmenlassen von Luft durch h_1 bzw. h_2 werden die beiden anderen Systeme aufeinander abgeglichen. Zur Erleichterung der Einstellung des Manometers sind bei *A* Gasbremsen aus porösen Filterplatten eingekittet, die zum Schutz gegen Hahnfett mit Watte bedeckt sind.

Das Meßgerät ist in einem tragbaren Metallständer [2]) eingekittet. Wegen des großen Quecksilbergewichtes muß die Stützung der beiden Gefäße sehr stabil ausgeführt sein. Die Drehung der Hähne H_1 und H_2 geschieht von oben mittels langer Stangen. Die Rührvorrichtung des Thermostatenwassers ist zur Vermeidung von Erschütterungen an einem besonderen, nicht auf derselben Unterlage wie der Thermostat stehenden Stativ angebracht.

3. Die Ausführung einer Messung.

Vor der Füllung des Apparates müssen die Hähne und Schliffe tadellos gefettet werden. Die geringste Undichtigkeit macht alle Ergebnisse fragwürdig. Das zum Verdünnen der Lösung benutzte, doppelt destillierte und im Vakuum entlüftete Wasser wird durch einen kleinen in den Schliff S_1 gesteckten Trichter eingegossen und durch Saugen bei S_2 in den unteren Teil des Apparates so hoch eingefüllt, daß Rohr *R* noch nicht vollständig gefüllt ist. Durch Evakuieren bei S_2 kann das eingefüllte Wasser, wenn nötig, entlüftet

[1]) Eine verschiedene Kapillardepression in verschieden weiten Röhrchen kann durch entsprechende Verschiebung der Skalen berücksichtigt werden. [2]) Für seine Herstellung sind wir unserem Institutsmechaniker, Herrn M. Steigelmann zu Dank verpflichtet.

werden, ebenso können etwaige an den Glaswandungen haftende Luftblasen entfernt werden. Bei der Füllung ist sorgfältig darauf zu achten, daß keine Luftblasen im Apparat verbleiben, da ihre während der Messung stattfindende, allmähliche Auflösung eine erhebliche Fehlerquelle darstellt. Nun wird in das Mischgefäß G soviel Quecksilber eingegossen, daß damit Kapillare C_1 vollständig gefüllt werden kann. Die unbedingt erforderliche Trocknung von G geschieht zweckmäßig durch wiederholtes Spülen mit redestilliertem Alkohol und Äther und nachträglichem Durchsaugen von Luft. Nach dem Trocknen werden die beiden Meßkapillaren M_1 und M_2 in die entsprechenden Schliffe eingesetzt. Zur nun folgenden Einfüllung des Quecksilbers bedient man sich eines mit einem Hahn versehenen Trichters, dessen Rohr durch S bis auf den Boden von G reicht. Man läßt das Quecksilber langsam einlaufen, damit an den Glaswandungen keine Luftblasen eingeschlossen werden. Die zu verdünnende Lösung wird durch den Schliff S_1 aus einer Wägebürette eingewogen. Die Lösung darf nicht an die Schliffwandung gelangen. Nun verschließt man die Einfüllöffnung mit der eingeschliffenen und mit Quecksilber gefüllten Vorratspipette V. Durch Einfließenlassen von Quecksilber wird hierauf alle Luft aus G verdrängt. Man sorgt durch wiederholtes Schütteln des Apparates dafür, daß die noch vorhandenen Luftblasen durch das bewegte Quecksilber losgeschlagen und an der Eintrittsstelle E der Kapillare C_2 vereinigt werden. Die exakte Füllung der Kapillare C_2 mit Lösung bis zum Küken von H_3 läßt sich leicht durch entsprechendes Neigen des Apparates oder durch vorsichtiges Saugen bei S_2 bewirken. In dem Augenblick, in dem C_2 gerade vollständig mit Lösung gefüllt ist, wird H_3 so gedreht, daß er R mit S_2 verbindet. Sollten in G Luftblasen auftauchen, nachdem C_2 schon gefüllt ist, so können diese durch Zurücksaugen der Lösung nach G wieder entfernt werden.

Durch Einströmenlassen von Quecksilber in die Kugel K wird die Röhre R einschließlich der Bohrung des Dreiwegehahnes H_3 mit Wasser aufgefüllt. Bei unserem Apparat erwies es sich als zweckmäßig, dieses Auffüllen unter Evakuieren bei S_2 vorzunehmen, da sonst leicht Luftblasen im Küken des Dreiwegehahnes haften blieben. Nach dem Anbringen der beiden Hahnstangen HS und dem Aufsetzen des Schliffrohres L wird der Apparat im Thermostat T versenkt. Nach völliger Temperierung des Apparates, die nach etwa 1 Stunde erreicht ist, wird durch Umstellen des Hahnes H_3 die Verbindung zwischen C_2

und R hergestellt. Man schließt inzwischen das Vergleichsmanometer an die Meßkapillaren an und stellt, wie schon beschrieben, das Vergleichsmanometer dem Stand des Quecksilbers in den Kapillaren M_1 und M_2 und im Gefäß G entsprechend ein. Unter wiederholtem Schütteln des Apparates überzeugt man sich von der Konstanz der Volumeneinstellung. Nun kann die Lösung in der gewünschten Weise dadurch schrittweise verdünnt werden, daß man das in der Kugel K befindliche Wasser durch eine bekannte, an den Kapillaren der Kugel genau ablesbare Menge Quecksilber verdrängt. Nach jeder Verdünnung wird teils durch Betätigung des elektromagnetischen Rührers, teils durch Schütteln des Apparates für kräftige Durchmischung gesorgt. Nach Ausgleich der Verdünnungswärme erfolgt dann die Endablesung, deren Konstanz noch während der folgenden (mindestens) 15 Minuten geprüft wird[1]). Ist für die Volumkontraktion ein geringerer Betrag als 0·1 cm³, z. B. bei der Verdünnung von etwa 30 g einer etwa 1 norm. Lösung zu erwarten, so kann an Stelle der Meßkapillere M_1 ein Schliffstopfen eingesetzt werden. Es hat wenig Zweck, das Quecksilberniveau unter den Skalenteil 12 in G zu senken, da dann beim Schütteln des Apparates leicht Lösung unter die Meßkapillaren dringt und die Einstellung derselben unmöglich macht. Die Temperaturschwankungen während der Messungen waren kleiner als 0·002°, was einer Volumenänderung von ungefähr 0·0002 cm³, der Ablesegenauigkeit unserer Meßkapillaren entspricht.

4. Die Eichung des Apparates.

Wir betonten auf S. 319 den Einfluß einer Druckänderung auf die Einstellung in den Meßkapillaren. Teils erfolgt hierbei eine Kompression der Lösung, teils eine Ausweitung des Glasgefäßes durch die komprimierte Lösung. Wie beträchtlich dieser Einfluß bei unserem Apparat ist, geht daraus hervor, daß ein am Vergleichsmanometer eingestellter Überdruck von 13 mm eine Änderung des Volumens um $0·0_21$ cm³ ergab. Zur Ausnutzung der vollen Meßgenauigkeit muß demnach der Druck auf mindestens 1 mm Hg genau eingehalten werden. Diese Forderung ist unseres Wissens bei früheren Dilatometermessungen stets vernachlässigt worden. Auch das Queck-

[1]) Zu Beginn wird nach jeder Kugelfüllung gemessen. Später, wenn die Volumeffekte geringer werden, kann man größere Wassermengen auf einmal einströmen lassen.

silber sowie der zunehmende hydrostatische Druck der Lösung bewirkt eine im Verlauf einer Messung sich ändernde Ausweitung des Gefässes, so daß sich auch bei der Vermischung von Wasser mit Wasser ein Volumeneffekt zeigt, der sich additiv aus der Wirkung einer Verengung des Gefäßes G, in dem der Quecksilberspiegel fällt, und der einer Erweiterung von W zusammensetzt. Dieser Effekt muß natürlich bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt werden. Fig. 2 zeigt den Verlauf einiger solcher „Wasser-Wassermessungen“[1]).

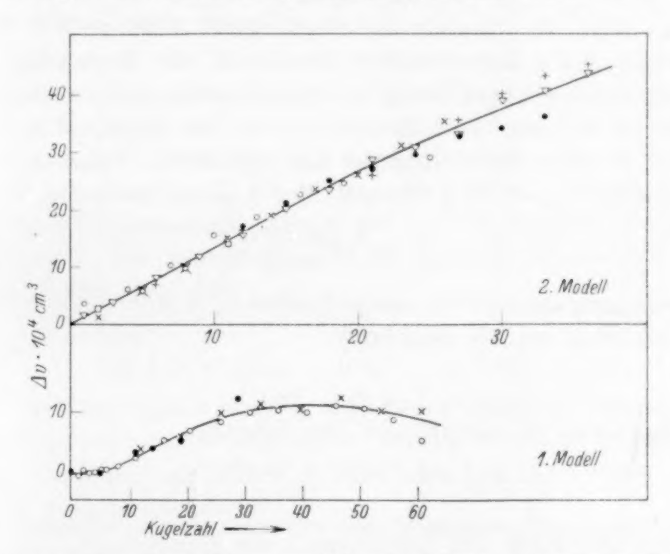


Fig. 2. Der bei der Vermischung von Wasser mit Wasser auftretende Volumeffekt.

Man sieht, daß die Ergebnisse auf $\pm 0{\cdot}0_3 2\ \mathrm{cm}^3$ reproduzierbar sind. Die Gestalt dieser Wasser-Wasserkurve hängt von den mechanischen Eigenschaften wie Wandstärke und Form der beiden Gefäße ab[2]).

5. Auswertung und Genauigkeit der Resultate.

In den Apparat sei eine konzentrierte Lösung eingefüllt, die q Mole des zu untersuchenden Stoffes enthält. Sein scheinbares Molvolumen vor der Verdünnung betrage Φ_A. Wird nun beim Verdünnen an den Meßkapillaren eine Volumenänderung um Δv festgestellt und

[1]) Herrn Dr. F. Ender danken wir für seine Unterstützung bei diesen Messungen. [2]) Bei dem ersten von uns verwendeten Modell durchlief die Kurve ein flaches Maximum.

beträgt die Korrektur für den Wasser-Wassereffekt δ, so ist das scheinbare Molvolumen Φ des Stoffes

$$\Phi = \Phi_A + \Delta\Phi = \Phi_A + \frac{\Delta v + \delta}{q}. \qquad (1)$$

Die zugehörige Konzentration läßt sich besonders einfach als Gewichtskonzentration C_g = Mole Gelöstes/1000 g Lösungsmittel ausdrücken. Sie berechnet sich nach[1])

$$C_g = \frac{1000\,q}{G - q\,M + d_0(zK + \alpha - \beta)}, \qquad (2)$$

wenn man setzt: G = Gewicht der eingewogenen Lösung, M = Molekulargewicht des gelösten Stoffes, z = Anzahl der Kugelfüllungen, K = Volumen einer Kugelfüllung, α = Volumkorrektur für nicht ganz gleichmäßige Füllung, β = Volumen des in der Kapillare C_2 verbleibenden Wassers, d_0 = Dichte des Lösungsmittels. Führt man die Konzentration $C_{gA} = 1000\,q/(G - q\,M)$ der Anfangslösung ein, so erhält man

$$\frac{1}{C_g} - \frac{1}{C_{gA}} = \frac{d_0(zK + \alpha - \beta)}{1000\,q}. \qquad (2\,\text{a})$$

Zur Umrechnung auf die Volumkonzentration C_v = Mole Gelöstes/Liter Lösung benutzen wir die Beziehung:

$$\frac{1}{C_v} = \frac{1}{d_0 C_g} + \frac{\Phi}{1000}. \qquad (3)$$

Kombination von (3) mit (1) und (2a) liefert[2])

$$\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_{vA}} = \frac{zK + \alpha - \beta + \Delta v + \delta}{1000\,q}. \qquad (4)^{3)}$$

Den Wert von Φ_A entnimmt man entweder einer pyknometrischen Messung oder — dieses ist vorzuziehen[4]) — man zeichnet zunächst die $\Delta\Phi - C_v$-Kurve und vergleicht mit schon bekannten, im Konzentrationsbereich der Dilatometermessung liegenden genauen Molvolumenwerten.

[1]) $G - q\,M$ ist die Menge des anfänglich vorhandenen, $d_0(zK + \alpha - \beta)$ die des zugeflossenen Lösungsmittels. — β bedeutet, daß zu Beginn noch kein Wasser, sondern konzentrierte Lösung aus der Kapillare C_2 in G eintritt. [2]) Diese Formel läßt sich auch unmittelbar ableiten, wenn man berücksichtigt, daß $1/C_v$ das Volumen der Lösung (in Liter) je Mol gelöster Substanz, also $q/C_v - q/C_{vA}$ die Änderung des Gesamtvolumens der Lösung ist, die andererseits offenbar durch $(zK + \alpha - \beta + \Delta v + \delta)/1000$ gegeben ist. [3]) Man beachte, daß Δv, von einigen Sonderfällen z. B. $HClO_4$, $LiBr$ und LiJ abgesehen, ebenso wie δ negativ ist. Wegen der Größe von δ bei unseren Messungen vergleiche man Fig. 2. [4]) Auf diese Weise vermeidet man, daß manchmal beobachtete Störungen bei der ersten Kugelfüllung, die mit einer plötzlichen Volumenänderung beim ersten Drehen der Hähne zusammenhängen dürften, zu Fehlern führen.

Zur Abschätzung des Einflusses der Meßfehler auf die Ergebnisse differenzieren wir zunächst (1) und erhalten

$$\nabla \Phi = \nabla \Delta \Phi = -\Delta \Phi \frac{\nabla q}{q} + \frac{\nabla(\Delta v + \delta)}{q} = \nabla_1 + \nabla_2. \tag{5}$$

Der Faktor $\nabla q/q$ von ∇_1 ist im allgemeinen kleiner als $1\,^0/_{00}$[1]. Da er während eines Versuches konstant bleibt, ist ∇_1 proportional $\Delta \Phi$. Trägt man also $\Delta \Phi$ gegen $\sqrt{C_v}$ auf, so bewirkt ∇_1 lediglich eine Neigungsänderung von weniger als $1\,^0/_{00}$, die für die Feinheiten der Kurvenform völlig belanglos ist.

Maßgebend für die Unsicherheit von $\Delta \Phi$ ist ∇_2, dessen Wert infolge der bei allen Konzentrationen gleichen Unsicherheit des Wertes für $\nabla(\Delta v + \delta)$ von etwa $\pm 0{\cdot}0_3 2\ \mathrm{cm}^3$ im Verlauf eines Versuches konstant bleibt und nur durch die gewünschte Endkonzentration C_{vE} bedingt wird. Es gilt nämlich $q = a \cdot C_{vE}$, wobei a das ausnützbare Volumen des Gefäßes G (bei unserem Apparat etwa 0·2 Liter) bedeutet[2]). Für verschiedene Endkonzentrationen ergeben sich folgende Werte für $\nabla \Delta \Phi$:

C_{vE}	1·0	0·1	0·01
$\pm \nabla \Delta \Phi$ in cm³	$0{\cdot}0_2 1$	0·01	0·1.

Die Genauigkeit unseres Apparates entspricht offenbar der eines Pyknometers von 200 cm³ Inhalt, der auf $0{\cdot}0_3 2$ cm³ bestimmbar ist, d. h. also einer Unsicherheit in der Dichte von nur wenigen Einheiten in der sechsten Dezimale.

Zur Abschätzung der Unsicherheit der Konzentration differenzieren wir die logarithmierte Gleichung (4) und erhalten unter Vernachlässigung von $\alpha - \beta + \nabla v + \delta$ gegen zK und $\nabla(\Delta v + \delta)$ gegen $\nabla(zK + \alpha - \beta)$:

$$\nabla \ln\left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_{vA}}\right) = -\frac{\nabla q}{q} + \frac{\nabla K}{K} + \frac{\nabla \alpha - \nabla \beta}{zK}. \tag{6}$$

Wir fanden $\nabla q/q < 1\,^0/_{00}$, $K \sim 6$ cm³ und $\nabla K \sim 0{\cdot}0_2 1$, $\nabla \beta \sim 0{\cdot}0_2 1$; $\nabla \alpha$ ist im ungünstigsten Fall proportional z, im Wahrscheinlichkeitsmittel proportional $\sqrt{z}$ und beträgt je Kugel höchstens $0{\cdot}0_2 1$, also: $\nabla \alpha / zK \sim 0{\cdot}0_3 2/\sqrt{z}$. Der Wert der rechten Seite der Gleichung (6)

[1]) Fehler von dieser Größenordnung können lediglich durch das Eindringen kleiner Lösungsmengen in H_3 entstehen. [2]) Man wird zweckmäßig nicht mit sehr kleinen Mengen einer sehr konzentrierten Ausgangslösung arbeiten, sondern bei größeren Konzentrationsbereichen lieber mehrere Versuche mit verschiedenem C_{vA} durchführen (vgl. Tabelle 1).

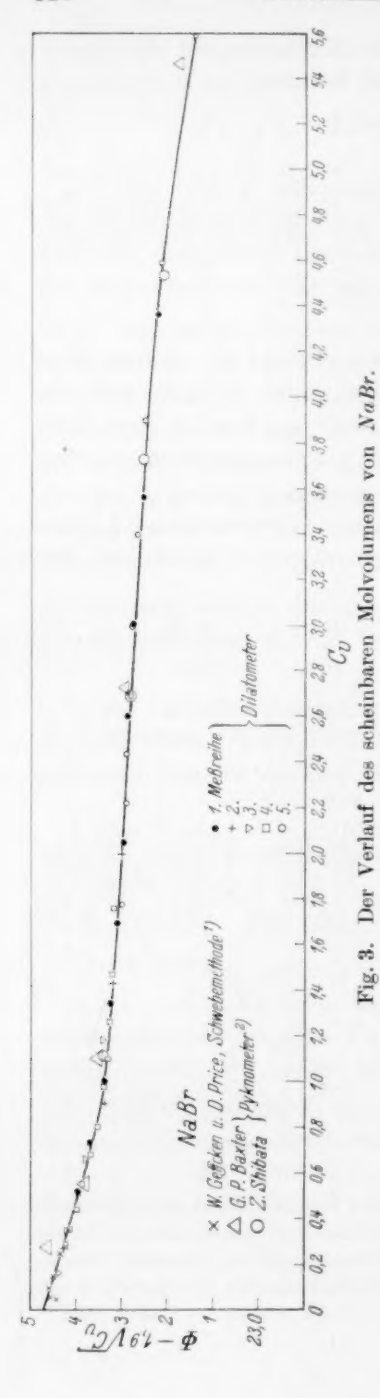


Fig. 3. Der Verlauf des scheinbaren Molvolumens von *NaBr*.

wird also im wesentlichen durch Fq/q bedingt. Die weitere Rechnung ergibt:

$$\frac{F C_v}{C_v} = \left(1 - \frac{C_v}{C_{vA}}\right)\frac{F q}{q} + \frac{C_v}{C_{vA}}\,\frac{F C_{vA}}{C_{vA}}. \quad (7)$$

Da $1 - C_v/C_{vA}$, sowie C_v/C_{vA} stets kleiner als 1 sind und FC_{vA}/C_{vA} höchstens $1\,^0/_{00}$ beträgt, ist $FC_v/C_v < 2\,^0/_{00}$ und demnach $F\sqrt{C_v}/\sqrt{C_v} < 1\,^0/_{00}$, also ohne Einfluß auf den Verlauf der Molvolumen-Konzentrationskurve.

II. Meßergebnisse.

Mit dem beschriebenen Apparat wurden wässerige Lösungen von *KCl*, $SrCl_2$, NH_4NO_3, *NaBr*, *KBr*, $Pb(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ und Harnstoff bei 25·00° C untersucht. Die Meßergebnisse an den ersten drei Elektrolyten wurden schon in einer Arbeit des einen von uns mitgeteilt[3]). Die Messungen an den letzten vier Stoffen werden demnächst in einer Arbeit von F. Ender und A. Kruis veröffentlicht werden. In der vorliegenden Mitteilung seien nur die an *NaBr* gewonnenen Meßreihen in Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Darstellung des Molvolumenverlaufes wurde die Auftragung von $\Phi - 1{\cdot}9\sqrt{C_v}$ gegen C_v gewählt[4]) (siehe Fig. 3). Der S-förmige Verlauf der Kurve ist deutlich ausgeprägt. Wie ersichtlich, stimmen die mit dem

[1]) Geffcken, W. und Price, D., loc. cit. [2]) Die Werte für Φ wurden der Zusammenstellung von W. Geffcken (Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 1) entnommen. [3]) Kruis, A., loc. cit. [4]) Vgl. Geffcken, W. und Price, D., loc. cit.

Tabelle 1.

Das scheinbare Molvolumen von *NaBr* ($M = 102{\cdot}91_3$) bei $25{\cdot}00°$ [1]).

C_g	C_v	$\sqrt{C_v}$	$-\Delta v$ [cm³]	$-\Delta \Phi$ [cm³]	Φ [cm³]	$\Phi - 1{\cdot}9\sqrt{C_v}$	$F\,\Phi_{max}$
Zahl der eingewogenen Mole $= 0{\cdot}11267_5$.							
$6{\cdot}6467_6$	$5{\cdot}6015_4$	$2{\cdot}366_7$	$0{\cdot}0000$	$0{\cdot}000$	$27{\cdot}63_1$	$23{\cdot}13_5$	$\pm 0{\cdot}002$
$4{\cdot}9688_7$	$4{\cdot}3662_1$	$2{\cdot}089_5$	$0{\cdot}050_0$	$0{\cdot}44_4$	$27{\cdot}18_7$	$23{\cdot}21_7$	
$3{\cdot}9531_7$	$3{\cdot}5645_1$	$1{\cdot}888_0$	$0{\cdot}089_4$	$0{\cdot}79_3$	$26{\cdot}83_8$	$23{\cdot}25_1$	
$3{\cdot}2828_1$	$3{\cdot}0113_1$	$1{\cdot}735_3$	$0{\cdot}119_6$	$1{\cdot}06_2$	$26{\cdot}56_9$	$23{\cdot}27_2$	
$2{\cdot}8066_0$	$2{\cdot}6061_9$	$1{\cdot}614_4$	$0{\cdot}144_1$	$1{\cdot}27_9$	$26{\cdot}35_2$	$23{\cdot}28_5$	
$2{\cdot}1756_1$	$2{\cdot}0533_5$	$1{\cdot}432_9$	$0{\cdot}181_9$	$1{\cdot}61_5$	$26{\cdot}01_6$	$23{\cdot}29_4$	
$1{\cdot}7761_4$	$1{\cdot}6936_1$	$1{\cdot}301_4$	$0{\cdot}208_7$	$1{\cdot}85_2$	$25{\cdot}77_9$	$23{\cdot}30_7$	
$1{\cdot}3925_4$	$1{\cdot}3409_4$	$1{\cdot}158_0$	$0{\cdot}237_4$	$2{\cdot}10_9$	$25{\cdot}52_2$	$23{\cdot}32_2$	
$1{\cdot}0240_4$	$0{\cdot}9953_0$	$0{\cdot}997_8$	$0{\cdot}269_6$	$2{\cdot}39_8$	$25{\cdot}23_3$	$23{\cdot}33_7$	
$0{\cdot}7471_0$	$0{\cdot}7313_0$	$0{\cdot}855_2$	$0{\cdot}296_4$	$2{\cdot}63_8$	$24{\cdot}99_3$	$23{\cdot}36_9$	
$0{\cdot}5244_5$	$0{\cdot}5162_3$	$0{\cdot}718_5$	$0{\cdot}321_5$	$2{\cdot}86_7$	$24{\cdot}76_4$	$23{\cdot}39_9$	
Zahl der eingewogenen Mole $= 0{\cdot}15093_9$							
$6{\cdot}6467_6$	$5{\cdot}6015_4$	$2{\cdot}366_7$	$0{\cdot}0000$	$0{\cdot}000$	$27{\cdot}63_1$	$23{\cdot}13_5$	$\pm 0{\cdot}002$
$5{\cdot}272_0$	$4{\cdot}597_2$	$2{\cdot}144_1$	$0{\cdot}052_1$	$0{\cdot}34_5$	$27{\cdot}28_6$	$23{\cdot}21_2$	
$4{\cdot}381_3$	$3{\cdot}907_5$	$1{\cdot}976_7$	$0{\cdot}094_9$	$0{\cdot}62_9$	$27{\cdot}00_2$	$23{\cdot}24_6$	
$3{\cdot}748_1$	$3{\cdot}397_3$	$1{\cdot}843_2$	$0{\cdot}130_5$	$0{\cdot}86_4$	$26{\cdot}76_7$	$23{\cdot}26_5$	
$3{\cdot}274_2$	$3{\cdot}004_1$	$1{\cdot}733_2$	$0{\cdot}160_5$	$1{\cdot}06_3$	$26{\cdot}56_8$	$23{\cdot}27_5$	
$2{\cdot}907_0$	$2{\cdot}692_5$	$1{\cdot}640_9$	$0{\cdot}186_3$	$1{\cdot}23_4$	$26{\cdot}39_7$	$23{\cdot}27_9$	
$2{\cdot}613_8$	$2{\cdot}439_3$	$1{\cdot}561_8$	$0{\cdot}208_0$	$1{\cdot}37_8$	$26{\cdot}25_3$	$23{\cdot}28_6$	
$2{\cdot}372_2$	$2{\cdot}227_6$	$1{\cdot}492_5$	$0{\cdot}227_6$	$1{\cdot}50_8$	$26{\cdot}12_3$	$23{\cdot}28_7$	
$2{\cdot}173_3$	$2{\cdot}051_3$	$1{\cdot}432_2$	$0{\cdot}244_2$	$1{\cdot}61_7$	$26{\cdot}01_3$	$23{\cdot}29_2$	
$1{\cdot}863_3$	$1{\cdot}772_8$	$1{\cdot}331_5$	$0{\cdot}272_5$	$1{\cdot}80_5$	$25{\cdot}82_6$	$23{\cdot}29_6$	
Zahl der eingewogenen Mole $= 0{\cdot}05723_6$.							
$2{\cdot}1122_2$	$1{\cdot}996_8$	$1{\cdot}413_1$	$0{\cdot}0000$	$0{\cdot}000$	$25{\cdot}98_4$	$23{\cdot}29_9$	$\pm 0{\cdot}004$
$1{\cdot}4811_3$	$1{\cdot}4230_3$	$1{\cdot}192_9$	$0{\cdot}022_9$	$0{\cdot}40_0$	$25{\cdot}58_4$	$23{\cdot}31_7$	
$0{\cdot}9241_9$	$0{\cdot}9006_2$	$0{\cdot}949_0$	$0{\cdot}048_3$	$0{\cdot}84_4$	$25{\cdot}14_0$	$23{\cdot}33_7$	
$0{\cdot}5274_8$	$0{\cdot}5191_9$	$0{\cdot}720_5$	$0{\cdot}070_2$	$1{\cdot}22_6$	$24{\cdot}75_8$	$23{\cdot}38_9$	
$0{\cdot}2689_4$	$0{\cdot}2664_1$	$0{\cdot}516_1$	$0{\cdot}090_4$	$1{\cdot}57_9$	$24{\cdot}40_5$	$23{\cdot}42_5$	
Zahl der eingewogenen Mole $= 0{\cdot}05084_8$.							
$1{\cdot}8429_7$	$1{\cdot}7543_0$	$1{\cdot}324_5$	$0{\cdot}000$	$0{\cdot}000$	$25{\cdot}83_1$	$23{\cdot}31_5$	
$1{\cdot}5259_3$	$1{\cdot}4643_8$	$1{\cdot}210_1$	$0{\cdot}010_9$	$0{\cdot}21_4$	$25{\cdot}61_7$	$23{\cdot}31_8$	
$1{\cdot}2987_0$	$1{\cdot}2535_8$	$1{\cdot}119_6$	$0{\cdot}019_3$	$0{\cdot}37_8$	$25{\cdot}45_3$	$23{\cdot}32_6$	
$1{\cdot}1304_1$	$1{\cdot}0958_3$	$1{\cdot}046_8$	$0{\cdot}026_2$	$0{\cdot}51_4$	$25{\cdot}31_7$	$23{\cdot}32_8$	
$1{\cdot}0008_1$	$0{\cdot}9733_9$	$0{\cdot}986_6$	$0{\cdot}031_5$	$0{\cdot}61_9$	$25{\cdot}21_2$	$23{\cdot}33_7$	
$0{\cdot}8138_5$	$0{\cdot}7953_0$	$0{\cdot}891_8$	$0{\cdot}040_0$	$0{\cdot}78_5$	$25{\cdot}04_6$	$23{\cdot}35_2$	
$0{\cdot}6859_7$	$0{\cdot}6725_0$	$0{\cdot}820_0$	$0{\cdot}046_0$	$0{\cdot}90_5$	$24{\cdot}92_6$	$23{\cdot}36_8$	
$0{\cdot}5553_0$	$0{\cdot}5461_8$	$0{\cdot}739_0$	$0{\cdot}053_0$	$1{\cdot}04_3$	$24{\cdot}78_8$	$23{\cdot}38_4$	
$0{\cdot}4426_2$	$0{\cdot}4365_3$	$0{\cdot}660_7$	$0{\cdot}059_9$	$1{\cdot}17_8$	$24{\cdot}65_3$	$23{\cdot}39_8$	
$0{\cdot}3531_5$	$0{\cdot}3491_0$	$0{\cdot}590_9$	$0{\cdot}065_9$	$1{\cdot}29_6$	$24{\cdot}53_5$	$23{\cdot}41_3$	
$0{\cdot}2842_3$	$0{\cdot}2814_5$	$0{\cdot}530_5$	$0{\cdot}071_3$	$1{\cdot}40_2$	$24{\cdot}42_9$	$23{\cdot}42_0$	
Zahl der eingewogenen Mole $= 0{\cdot}03418_9$.							
$1{\cdot}2209_0$	$1{\cdot}1808_1$	$1{\cdot}086_6$	$0{\cdot}0000$	$0{\cdot}000$	$25{\cdot}40_5$	$23{\cdot}34_0$	$\pm 0{\cdot}006$
$0{\cdot}6677_4$	$0{\cdot}6549_2$	$0{\cdot}809_3$	$0{\cdot}016_8$	$0{\cdot}49_1$	$24{\cdot}91_4$	$23{\cdot}37_6$	
$0{\cdot}3497_2$	$0{\cdot}3457_4$	$0{\cdot}588_0$	$0{\cdot}029_8$	$0{\cdot}87_2$	$24{\cdot}53_3$	$23{\cdot}41_6$	
$0{\cdot}1595_8$	$0{\cdot}1585_0$	$0{\cdot}398_1$	$0{\cdot}041_4$	$1{\cdot}21_1$	$24{\cdot}19_4$	$23{\cdot}43_8$	

[1]) Messungen gemeinsam mit Herrn F. ENDER.

beschriebenen Dilatometer erzielten Meßpunkte sehr gut mit den früheren, teils mit Pyknometern, teils mit der Schwebemethode erhaltenen Resultaten überein.

III. Schlußbemerkungen.

Während bei den bisherigen, auf Dichtebestimmungen fußenden Verfahren zur Ermittlung des Molvolumens die Herstellung der einzelnen Verdünnungen mit großer Genauigkeit erfolgen muß — soll die Unsicherheit von Φ nicht größer als 0·01 cm³ sein, so darf der relative Konzentrationsfehler 0·1‰ nicht überschreiten — und deshalb sehr zeitraubend ist, sind Konzentrationsfehler bei dem beschriebenen Verfahren von untergeordneter Bedeutung[1]). Es liegt deshalb nahe, das neue Verfahren dort mit besonderem Vorteil anzuwenden, wo die Herstellung von Mischungen genauer Konzentration große Schwierigkeiten macht[2]), also etwa bei flüchtigen, luftempfindlichen oder rasch zersetzlichen Stoffen. Die zu einer Meßreihe erforderliche geringe Menge ist ein weiterer Vorteil, besonders bei kostbaren Substanzen. Entsprechend der Definition des partiellen molaren Volumens kann die Änderung der Ablesung an den Meßkapillaren direkt als Maß der Änderung des partiellen molaren Volumens der Verdünnungsflüssigkeit angesehen werden.

Mit dem beschriebenen Apparat können auch Dreistoffsysteme verhältnismäßig rasch untersucht werden, etwa indem man äquimolare Lösungen zweier Stoffe in den einzelnen Versuchen vermischt und von Versuch zu Versuch die Molarität variiert. Man könnte auf diese Weise feststellen, ob in den Volumkurven tatsächlich Knicke auftreten, die sich durch das Zustandekommen stöchiometrischer Verbindungen deuten lassen.

Wir werden in späteren Arbeiten auf einige Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens noch etwas näher eingehen.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans danken wir für sein förderndes Interesse. Der H. v. Brunck-Stiftung sind wir für Gewährung der Mittel zum Bau des Apparates zu Dank verpflichtet.

[1]) Wegen des Zeitbedarfes bei unseren Messungen siehe S. 324. [2]) Vgl. Dissertation von Frau M. L. König. München 1933.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Heliumbildung aus α-Strahlern. I.

Über die Heliumbildung bei Beschießung von Substanzen mit den ungefilterten Strahlen von Thorium B + C.

Von

P. L. Günther.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 37.)

Nach dem in einigen Punkten verbesserten Mikroverfahren von PANETH, PETERS und URRY zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung kleinster Heliummengen, werden die Heliummengen quantitativ bestimmt, die sich nach der Beschießung verschiedener Substanzen mit den ungefilterten Strahlen des $ThB+C$ auffangen lassen. Während bei Schwerelementen wie Quecksilber, Zinn und Jod die gefundenen Heliummengen innerhalb der Fehlergrenzen der Zahl der hineingeschossenen α-Teilchen entsprechen, treten bei Leichtelementen und deren Verbindungen wie Kohlenstoff, Schwefel, Wasser, Paraffin und anderen Kohlenwasserstoffverbindungen Überschüsse an Helium bis zu 46% auf. Eine Deutung dieser bisher unbekannten Erscheinung kann aus dem vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht gegeben werden.

In einer kurzen Veröffentlichung[1]) berichteten PANETH und GÜNTHER über die quantitative Messung von Heliummengen, die sich nach Beschießung verschiedener Substanzen mit den ungefilterten Strahlen von Thorium B + C auffangen lassen. Eine gründliche Nachprüfung der damals mitgeteilten Ergebnisse ergab zwar für einige Substanzen andere Ausbeuten an Helium; es konnte aber bestätigt werden, daß je nach der beschossenen Substanz entweder die gemessenen Heliummengen innerhalb der Fehlergrenzen von 5% der Zahl der hineingeschossenen α-Teilchen entsprechen oder 20% und mehr über diesem Wert liegen. Da dieser experimentell sichergestellte Befund offenbar eine neue, bisher nicht beobachtete Erscheinung darstellt, soll jetzt ausführlich über diese Versuche berichtet werden.

Die Versuchsmethodik zerfällt in drei Teile: 1. Gewinnung und Messung des aktiven Niederschlags Thorium B + C, 2. Beschießung der Substanz und Gewinnung des gebildeten Heliums, 3. quantitative Messung des Heliums.

[1]) PANETH, F. und GÜNTHER, P. L., Naturwiss. **21** (1933) 367. Nature **131** (1933) 652.

Gewinnung und Messung des aktiven Niederschlags.

Der aktive Niederschlag des Thoriums wird in bekannter Weise aus einem hochemanierenden Radiothorpräparat von 30 bis 70 mg γ-Äquivalent-Radium, das sich auf dem Boden eines kleinen Kondensators befindet, auf einer aufgeladenen Platinscheibe gesammelt und gegebenenfalls von dieser mit Salpetersäure abgelöst. Bei Verwendung so starker Präparate lassen sich, auch bei einem Emanationsvermögen des Präparats von 90%, im allgemeinen nicht mehr als 20 bis 25 mg aktiver Niederschlag gewinnen. Um höhere Ausbeuten zu erzielen, empfiehlt es sich[1]), das in einem kleinen PETRI-Schälchen befindliche Präparat in ein größeres Glas mit gut verschließbarem Deckel (Weck-Einmachglas) zu stellen. Der aktive Niederschlag wird dann später aus dem Glas mit warmer Salpetersäure herausgelöst. Beim Eindampfen hinterbleibt in diesem Fall ein deutlich sichtbarer Rückstand von Verunreinigungen, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

Wenn der so gewonnene aktive Niederschlag nicht in Lösung verwendet werden soll, wird er nach Einengen bis auf 0·5 bis 1 cm³ entweder in einer Kalotte aus Platin mit großem Krümmungsradius oder vermischt mit der Substanz vorsichtig zur Trockne eingedampft. Handelt es sich hierbei um niedrig schmelzende Substanzen, so führt folgender Weg am schnellsten zum Ziel. Die Substanz wird nach Verrühren mit der eingeengten aktiven Lösung in den linken Schenkel des Apparats (Fig. 1) gefüllt. Nach Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe wird der rechte Schenkel mit flüssiger Luft gekühlt, der linke im Wasserbad auf 50° erwärmt. Da sich Paraffin nicht mit einer wässerigen Lösung verrühren läßt, wird eine Hülse aus Paraffin hergestellt und in diese die aktive Lösung gegossen, die Hülse wird darnach mit einem Paraffindeckel mit Loch verschlossen und dann in den Trocknungsapparat eingesetzt.

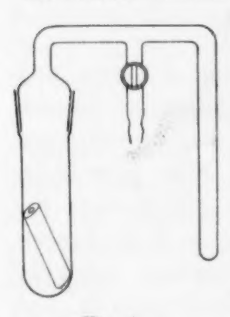


Fig. 1.

Die Aktivität des Niederschlags wird kurz vor Ansetzen eines Versuchs mit einem γ-Elektroskop durch Vergleich mit einem geeichten Radiumstandard gemessen. Wird die im Kondensator aktivierte Platinscheibe zur Beschießung verwendet, so kann sofort

[1]) Hierauf machte mich Herr Dr. O. ERBACHER (Berlin) aufmerksam.

nach Entnahme aus dem Kondensator ein Versuch angesetzt werden. In diesem Falle ist wegen des Übergangs vom dauernden zum laufenden Gleichgewicht für die gemessene Aktivität eine Korrektur von +10% anzubringen, diese Korrektur fällt weg, wenn der aktive Niederschlag erst nach Ablösen von der Platte und anschließendem Eindampfen verwendet wird, da dann die Aktivität frühestens 4 Stunden nach Entnahme aus dem Kondensator, also nach Einstellung des laufenden Gleichgewichts gemessen wird.

Beschießung der Substanz und Gewinnung des gebildeten Heliums.

Die Beschießung der Substanz erfolgt in Gefäßen aus Glas oder Metall. Das in Fig. 2 abgebildete Gefäß aus Jenaer oder Duran-Glas ist teilweise doppelwandig; der evakuierbare Doppelmantel dient als Wärmeisolierung und als Schutz gegen das Eindringen von Helium aus der Atmosphäre[1]). Der große Schliff wird nur mit Quecksilber gedichtet mit Hilfe einer um den Hals des Gefäßes angebrachten Manschette, die mit Quecksilber gefüllt wird. Der ganze Apparat taucht während eines Versuchs bis zu dem großen Schliff in Wasser. In das Innere des Gefäßes ist ein Glasrohr ein gesetzt, auf dem sich oben drei Klammern aus dünnem Eisenblech befinden, die als Träger für Schalen aus Platin, Eisen oder Messing dienen. In diese Schalen werden die zu beschießenden Substanzen eingefüllt. Wenn die Beschießung mit aktivierter Platte durchgeführt werden soll, wird diese an einem dünnen Platindraht aufgehängt, durch den Drehschliff kann die Scheibe auf und abbewegt werden.

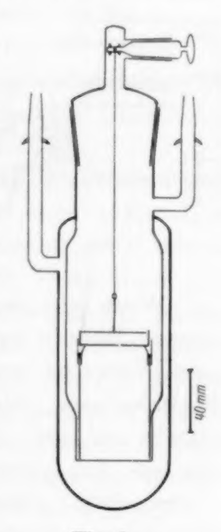


Fig. 2.

Zu Beginn und Ende eines jeden Versuchs müssen feste Substanzen im Vakuum geschmolzen werden, um eingeschlossene Luft zu entfernen; ferner muß vor der Verwendung eines neuen Ofens der Teil der inneren Glaswand, der später beim Schmelzen der Substanzen warm wird, kräftig erhitzt werden, um adsorbiertes Helium und Neon zu entfernen. Hierzu ist ein Erhitzen der Platinschale

[1]) Vgl. *He* I. Literaturzitate für *He* I bis *He* XI unter *He* XI. Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 401 bis 411.

bis zur hellen Gelbglut erforderlich, damit durch Strahlung die Glaswand genügend heiß wird.

Für diesen Zweck ist eine Wirbelstromheizung am geeignetsten. Das Schaltschema der selbst gebauten Hochfrequenzanlage ist in Fig. 3 wiedergegeben. Der Spannungswandler (Koch und Sterzel) hat das Verhältnis 220/6000 Volt und eine Leistung von 5 kW, die Kondensatoren sind fünf wahlweise schaltbare Minosplattenverdichter mit einer Gesamtkapazität von 30000 cm, als Funkenstrecke dient eine Löschfunkenstrecke und als Selbstinduktion eine flachgewalzte, hohle Kupferspirale mit 20 Windungen, die eng anschließend über das Glasgefäß geschoben werden kann. Die mit Wachs überzogene Kupferspirale wird durch eine isolierte Wasserleitung gekühlt. Mit diesem Hochfrequenzofen können kurzzeitig Temperaturen bis 1720° C (Schmelzpunkt des Platins) erreicht werden.

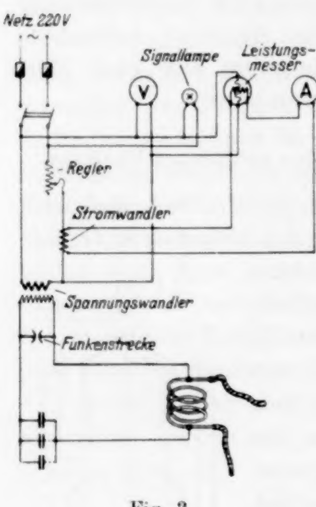


Fig. 3.

Wenn ein neuer Ofen durch kräftiges Abheizen vom adsorbierten Helium befreit ist, gibt er eine zeitlang während der Dauer eines Versuchs keine störenden Mengen Helium ab. Nach längerer Betriebsdauer tritt aber allmählich wieder eine deutliche Heliumabgabe auf, die schließlich so groß werden kann, daß eine Messung des aus den α-Strahlen gebildeten Heliums unmöglich ist. Ein so „verseuchter" Ofen kann durch keine Maßnahme wieder in einen brauchbaren Zustand gebracht werden[1]).

Aus diesem Grunde und weil die Gegenwart größerer Glasoberflächen, hauptsächlich wenn sie warm werden, immer eine Fehlerquelle sein kann, wurde später ganz auf die Verwendung von Glasgefäßen zur Durchführung der Beschießung verzichtet. Statt dessen

[1]) Der Ursache der Verseuchung wurde nicht nachgegangen. Wahrscheinlich wird durch die Gasentladung, die beim Abheizen des Ofens immer einsetzt, die innere Glasoberfläche allmählich so verändert, daß im Innern der Glaswand befindliches Helium schneller hinausdiffundieren kann. Eine sichtbare Veränderung der Glasoberfläche durch Gasentladungen kann bei den für die spektroskopische Prüfung verwendeten Kapillaren nach langem Gebrauch immer beobachtet werden.

wurden Gefäße aus Platin-Iridium und Silber (Fig. 4) mit einem wasserdurchflossenen Kühlmantel aus Kupfer benutzt. Die Verbindung mit der Apparatur wird durch einen Glasaufsatz mit Normalschliff hergestellt. Der Glasaufsatz ist ebenso wie bei dem Ofen aus Glas mit einem Drehschliff zur Bewegung der Platinscheibe versehen. Solche Tiegel aus Platin hatten sich schon früher bei anderen Versuchen sehr bewährt, besonders beim Aufschließen von Mineralien zur Freimachung des Heliums; sie sind auch bei stärkstem Glühen vollkommen heliumdicht. Wenn Substanzen, die den Platintiegel angreifen, erhitzt werden sollen, wird in den Tiegel ein zweiter fast zügig passender kürzerer Platintiegel eingesetzt, um ein Undichtwerden des ersteren durch Legierungsbildung zu verhindern. Die Erhitzung des Tiegels erfolgt mit freier Flamme; der Glasaufsatz wird selbst bei stärkstem Glühen nur handwarm.

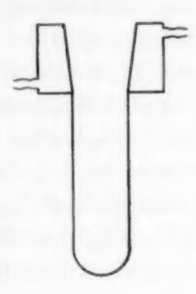


Fig. 4.

Die Beschießung einer Substanz im Glasgefäß mit aktiver Platte sei am Beispiel des Paraffins beschrieben: Nach etwa 48stündiger Exposition wird die Platinscheibe dem Kondensator entnommen, die Aktivität gemessen und die Scheibe an dem Platindraht aufgehängt und dann so hoch gewunden, daß sie innerhalb des großen Schliffs hängt. Die Platinschale ist vorher mit Paraffin gefüllt und in das Gefäß eingesetzt worden. Nach Aufsetzen des Schliffs wird evakuiert und der Schliff mit Quecksilber abgedichtet. Durch Einschalten der Hochfrequenzheizung wird das Paraffin zum Schmelzen gebracht unter mehrmaligem Ausspülen des Gefäßes mit Wasserstoff. Nach Erkalten des Paraffins wird die aktivierte Scheibe so weit herabgelassen, daß sie auf dem Paraffin aufliegt und hierauf das Gefäß gegen die Apparatur durch einen Hahn geschlossen. Der ganze Vorgang zwischen Entnahme der Platte aus dem Kondensator und Schließen des Gefäßes dauert 30 Minuten. Bei Verwendung der Metallgefäße wird in ähnlicher Weise verfahren. Nach rund 40 Stunden, wenn die Aktivität bis auf wenige Prozent abgeklungen ist, wird die Platinplatte hochgezogen, das Paraffin wieder geschmolzen und das gebildete Helium mit Sauerstoff in die Universalapparatur übergespült.

Die Universalapparatur ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben[1]), sie wurde an zwei Punkten etwas abgeändert. Bei

[1]) *He* I bis XI, loc. cit.

der Beschießung von Wasser gelangen merkliche Mengen Wasserdampf in die Universalapparatur. Wenn nach der katalytischen Verbrennung des Wasserstoffs die Adsorption des Sauerstoffs und der anderen adsorbierten Gase durch die gekühlte Kohle durchgeführt wird, so reißt der nach der Kohle gerichtete Gasstrom Helium mit; bei Gegenwart von Wasserdampf wird dieser an der Kohle augenblicklich festgefroren und schließt dabei Helium mechanisch ein. In gleicher Weise wirken andere leicht kondensierbare Dämpfe. Diese werden daher im Gang der Analyse entfernt durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr, das die Gase während der Verbrennung des Wasserstoffs mehrmals passieren müssen. Eine zweite Änderung betrifft die Länge der Kapillare am MacLeod, in der das Helium spektroskopisch auf Reinheit geprüft wird. Da selten mehr als einige 10^{-6} cm³ Helium gemessen werden, wurde die Kapillare von 0·1 bis 0·2 mm innerem Durchmesser auf höchstens 1 cm Länge verkürzt, damit bei einem für die Anregung des Spektrums günstigen Druck das Quecksilber gerade nicht mehr in die Kapillare gelangt, denn sonst reißt beim Absaugen des Quecksilbers der dünne Quecksilberfaden leicht ab, und dann ist das Helium nur durch Abheizen der Kapillare, bis der Quecksilbertropfen verdampft ist, aus der Kapillare herauszubringen, wodurch störende Gase aus der Glaswand freigemacht werden.

Wenn die spektroskopische Prüfung ergeben hat, daß das Helium rein ist, kann es gemessen werden. Es ist nicht ratsam, ein unreines Helium durch eine lange Entladungsdauer zu reinigen; ist das Helium 3 Minuten nach Einschaltung der Entladung noch nicht rein, so muß Verbrennung und Adsorption wiederholt werden.

Quantitative Messung des Heliums.

Die quantitative Heliummessung ist in Heliumuntersuchungen VIII[1]) ausführlich beschrieben worden. An diesem Verfahren sind einige apparative und meßtechnische Einzelheiten geändert worden, durch die die Methode noch weiter verbessert wird. Die Berechnung des Gesamtheliums aus den gemessenen Galvanometerausschlägen läßt sich einfacher als früher beschrieben durchführen. Daher soll das Meßverfahren und die etwas abgeänderte Meßanordnung an Hand der Fig. 5 erläutert werden.

[1]) loc. cit.

Nach der spektroskopischen Reinheitsprüfung wird das Quecksilber im MacLeod bis zur Marke *A* abgesaugt und dann die Hähne *B*, *C*, *D*, *E*, *F* und *G* zur Pumpe geöffnet. Die Piranimanometer *I* und *K* sind schon rund 2 Stunden, das mit Kohle gefüllte Rohr *J* 10 Minuten vor Beginn der Messung mit flüssiger Luft gekühlt worden. Wenn das System leer gepumpt ist, wird *F*, *D* und *E* geschlossen und hierauf das Quecksilber weiter bis zur Marke *L* abgesaugt, so daß das Helium sich in dem durch die Hähne *F*, *H*, *E* und *D* umgrenzten Raum verteilt. Nach 1 Minute wird der Leergang des Manometers bestimmt, dann *D* geöffnet, nach 60 Sekunden der Galvanometerausschlag abgelesen und anschließend wieder der Leergang während 1 Minute gemessen. Jetzt wird durch Öffnen von *F* der ganze Raum, auf den sich das Helium verteilt hatte, evakuiert, wobei der Lichtpfeil des Galvanometers je nach der Stärke des Leerganges ungefähr wieder auf seine Ausgangsstelle zurückwandert. Für die anschließende Eichung wird dann die Pipette *GH* mit so viel Helium gefüllt, daß der Eichausschlag ungefähr gleich dem Meßausschlag wird. Nach Schließen von *F* und *D* wird *G* geöffnet und in gleicher Weise wie vorher verfahren. Da sich das Helium bei der Messung und bei der Eichung auf dasselbe Volumen verteilt, ist die Menge des zu bestimmenden Heliums gleich $a \cdot A_1/A_2\,\text{cm}^3$, wenn a die Menge des Eichheliums, A_1 der Meß- und A_2 der Eichausschlag des Galvanometers bedeuten. Sind größere Heliummengen, von 10^{-5} cm³ aufwärts zu messen, so wird die Pipette *BC* verwendet, deren Volumen, das nicht bekannt zu sein braucht, zweckmäßig etwa $^1/_3$ des Volumens zwischen *B*, *L* und *M* betragen soll. Zur Messung wird dem Raum *BLM* je eine Pipette voll Helium entnommen und jeder Messung eine Eichung angeschlossen. Die abgezapften Heliummengen sinken in geometrischer Progression. Aus mindestens zwei Messungen errechnet sich die ganze Heliummenge *S* in *BLM* nach

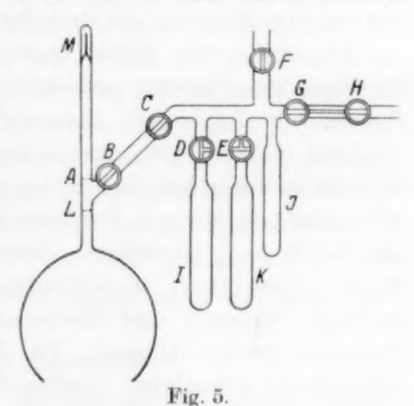


Fig. 5.

$$S = \frac{a_1}{1 - a_1/a_2)}$$

wobei a_1 die Heliummenge der ersten, a_2 die der zweiten Messung bedeutet. Um die gesamte bei der Beschießung gebildete Heliummenge zu erhalten, ist dieser Wert noch mit einem Faktor F zu multiplizieren, da nur ein Teil dieses Heliums durch den MacLeod in der Kapillare M aufgefangen wird, der andere, nicht zur Messung gelangende Teil bleibt in der Universalapparatur. Dieser Faktor wird empirisch in der Weise bestimmt, daß eine genau bekannte Heliummenge P in die Universalapparatur überführt wird und nach Verbrennung und Adsorption der im MacLeod abgetrennte Teil Q gemessen wird, dann ist $F = P/Q$. Der so bestimmte Faktor enthält außer dem Verhältnis Gesamtapparatur : MacLeod den Einfluß des Kühlungseffekts der gekühlten Kohlerohre und berücksichtigt das vor der Messung aus dem Seitenarm bei B abgepumpte Helium.

Gegenüber der früher beschriebenen wurde die Meßanordnung in folgenden Punkten geändert. Die Hähne D und E haben ein Küken mit T-förmiger Bohrung, dadurch wird erreicht, daß die einzigen während der eigentlichen Messung zu bewegenden Hähne in ihrer Bohrung keinen Fettdampf aufspeichern. Dieser wird ebenso wie minimale Mengen Fettdampf von den anderen Hähnen durch die Kohle in J adsorbiert. Dies hat zur Folge, daß das Galvanometer schon nach 40 Sekunden Konstanz des Ausschlags zeigt, wodurch Messung und Bestimmung des Ganges auf je 1 Minute verkürzt werden können. Im Manometer wurde anstatt des an einer Feder befestigten Glasbügels ein starr verbundener Glasbügel verwendet. Soweit die Manometer in flüssige Luft tauchen, wurden sie wegen der besseren Haltbarkeit aus Duran-Glas gefertigt mit Übergangsstellen zu gewöhnlichem Glas. In den Manometerköpfen wurde die Luft durch kleine Kölbchen mit Phosphorpentoxyd trocken gehalten. Durch eine etwas einfachere Anordnung konnte die Zahl der Hähne von zwölf auf sieben reduziert werden.

Berechnung der theoretischen Heliummenge.

Die Berechnung der bei einem Beschießungsversuch zu erwartenden Heliummenge sei an einem Beispiel mit Angabe aller notwendigen Daten erläutert.

Messung der aktiven Platte 5 Minuten nach Entnahme aus dem Kondensator: 20·0 mg γ-Äquivalent Radium.

Beginn des Versuches 30 Minuten später, Ende des Versuchs 40 Stunden nach Beginn.

Bei der Beschießung ausgenutzte Aktivität:

$$(20{\cdot}0 + 10\,\%) - (2{\cdot}3\,\% + 7{\cdot}3\,\%) = 19{\cdot}9 \text{ mg}.$$

Es bedeuten: 10 %, Korrektur für laufendes Gleichgewicht, 2·3 %, für Aktivitätsabfall zwischen Messung und Beginn des Versuchs, 7·3 %, für die nach 40 Stunden noch vorhandene Aktivität.

Ein Thorium-C-Präparat, dessen γ-Aktivität gemessen durch 5 mm Blei 1 mg Radium äquivalent ist, sendet pro Sekunde $2{\cdot}92 \cdot 10^7$ α-Teilchen von 8·6 cm Reichweite aus[1]), insgesamt $4{\cdot}49 \cdot 10^7$ α-Teilchen von 8·6 und 4·7 cm Reichweite, wenn für das Verzweigungsverhältnis der weitreichenden α-Strahlen 65 % eingesetzt wird. Da das *Th* C im Gleichgewicht steht mit *Th* B, sendet 1 mg *Th* B + C während des gänzlichen Zerfalles soviel α-Teilchen aus, als ob die Anfangsaktivität während der mittleren Lebensdauer des *Th* B (15·3 Stunden) konstant geblieben wäre, also $2{\cdot}475 \cdot 10^{12}$ Heliumatome, das entspricht $9{\cdot}14 \cdot 10^{-8}$ cm³ Helium. Da während der Dauer der Beschießung 19·9 mg *Th* B + C zerfallen sind, bilden sich bei dem Versuch $18{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ cm³ Helium. Hiervon wird nur die Hälfte aufgefangen, weil die andere Hälfte in der Platinscheibe steckt und aus dieser nur durch Auflösen des Platins wieder freizumachen ist. Es sind also bei diesem Versuch $9{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$ cm³ Helium zu erwarten.

Ergebnisse: Ein Teil der Versuchsergebnisse ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie Tabelle 1 erkennen läßt, weichen die gefundenen Heliummengen je nach der beschossenen Substanz zum Teil von dem theoretischen Wert ab, ein Teil der Substanzen liefert Überschüsse an Helium zwischen 20 bis 46 %, während ein anderer Teil innerhalb der Fehlergrenze der Methode von 5 % den theoretischen Wert liefert. Soweit sich bisher aus den Versuchen ersehen läßt, tritt der Überschuß nur bei Leichtelementen auf, bei diesen ändert er sich weder sprunghaft von Substanz zu Substanz, noch bleibt er bei derselben Substanz konstant. Ich habe mich zwar bemüht, Versuche mit derselben Substanz sowohl unter möglichst konstanten als auch unter stark geänderten Bedingungen durchzuführen, ein erkennbarer Zusammenhang der Heliumausbeute mit den Versuchsbedingungen war aber nicht festzustellen. Die bestimmenden Faktoren für die Versuche

1) Shenstone, A. G. und Schlundt, H., Philos. Mag. **43** (1922) 1038. Watson, S. W. und Henderson, M. C., Proc. Cambridge philos. Soc. **24** (1928) 133.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8
1. Paraffin	15·3 h	27	Glas	6·9	9·1	2·2	32
2. Paraffin	19·0 h	39	Glas	8·5	10·8	2·3	27
3. Paraffin	17·3 h	87	Glas	7·8	9·4	1·6	20
4. Paraffin	14·0 h	47	Glas	6·3	8·7	2·4	37
5. Paraffin	5·66 g	41	Glas	5·1	6·6	1·5	30
6. Paraffin	12·6 g	41	Silber	11·4	15·6	4·2	38
7. Paraffin	12·5 g	40	Platin	11·3	14·5	3·2	28
8. Paraffin	12·0 g	42	Platin	10·8	14·2	3·4	30
9. Paraffin	13·5 g	44	Platin	12·1	15·4	3·3	27
10. Paraffin	11·6 g	40	Silber	10·4	13·3	2·9	27
11. Palmitinsäure . .	16·2 h	41	Glas	7·3	9·2	1·9	26
12. Palmitinsäure . .	13·7 h	39	Glas	6·2	8·6	2·4	39
13. Diphenyl	10·1 g	39	Glas	9·2	13·4	4·2	46
14. C_6Cl_6	11·4 g	42	Silber	10·3	12·6	2·3	22
15. C_6Cl_6	14·0 g	40	Platin	12·6	15·8	3·2	25
16. Phenanthren .	10·5 g	40	Silber	9·5	12·4	2·9	32
17. Benzophenon . .	10·2 g	40	Platin	9·2	12·3	3·1	35
18. CS_2	11·0 h	42	Glas	4·9	6·4	1·5	30
19. Kohlenstoff aus CO	6·25 g	40	Platin	5·6	7·3	1·7	30
20. Kohlenstoff aus CO	7·40 g	40	Platin	6·6	9·6	3·0	45
21. Schwefel	7·52 g	43	Platin	6·8	8·3	1·5	22
22. Schwefel	8·10 g	41	Silber	7·3	9·0	1·7	23
23. Natrium	18·0 h	39	Glas	8·1	10·6	2·5	31
24. Natrium	19·8 h	42	Glas	8·9	10·9	2·0	22
25. Wasser	28·3 h	64	Glas	12·7	16·3	3·6	28
26. Wasser	9·3 g	44	Platin	8·3	11·0	2·7	33
27. Quecksilber . . .	17·2 h	26	Glas	7·7	7·4	— 0·3	— 4
28. Quecksilber . . .	19·0 h	37	Glas	8·5	8·0	— 0·5	— 6
29. Quecksilber . . .	18·50 h	42	Glas	8·3	8·0	— 0·3	— 3·5
30. Quecksilber . . .	17·7 h	46	Glas	8·0	7·9	— 0·1	— 1
31. Quecksilber . . .	17·2 h	26	Glas	7·7	7·4	— 0·3	— 4
32. Quecksilber . . .	16·3 h	41	Platin	7·3	7·1	— 0·2	— 3
33. Quecksilber . . .	15·52 h	42	Platin	7·0	6·8	— 0·2	— 3
34. Zinn	19·0 h	41	Glas	8·5	8·2	— 0·3	— 3
35. Zinn	9·51 g	44	Platin	8·6	8·6	0	0
36. Jod	11·8 h	42	Glas	5·3	5·2	— 0·1	— 2
37. Jod	12·4 h	39	Glas	5·6	5·8	0·2	4
38. Platin	20·0 h	22	Glas	9·0	0·1		
39. Platin	9·0 h	38	Glas	4·0	0·1		
40. Gold	12·5 h	42	Glas	5·6	0·1		

Erläuterungen zu Tabelle 1.

Bedeutung der einzelnen Spalten in Tabelle 1:

1 = beschossene Substanz.

2 = Aktivität in Milligramm γ-Äquivalent Radium; g: α-Strahlen ganz ausgenutzt (Aktivität abgelöst); h: α-Strahlen halb ausgenutzt (Aktivität auf Pt-Scheibe).

3 = Versuchsdauer in Stunden.

4 = Beschießungsgefäß.

5 = Helium in $cm^3 \cdot 10^7$ berechnet

6 = Helium in $cm^3 \cdot 10^7$ gemessen

7 = Helium in $cm^3 \cdot 10^7$ Überschuß.

8 = Überschuß in Prozent.

sind offenbar noch unbekannt. Ebenso kann noch keine Aussage darüber gemacht werden, woher überhaupt der Heliumüberschuß bei Beschießung der Leichtelemente stammt. Eine bekannte Quelle dafür konnte ich nicht ausfindig machen. Als solche käme nur in Frage: 1. eine Heliumabgabe der Gefäßwände, innerhalb deren die Substanz beschossen und das Helium untersucht und gemessen wird, 2. eine Heliumabgabe aus den aktivierten Platinscheiben bei einem Teil der Versuche und 3. ein Heliumgehalt der beschossenen Substanzen.

Die Tatsache, daß in derselben Gesamtapparatur etwa bei zwei aufeinanderfolgenden Versuchen Paraffin einen Überschuß, Quecksilber den theoretischen Wert liefert, spricht weitgehend gegen die erste und zweite der angeführten Möglichkeiten. Nach Erfahrungen, die früher über die Heliumabgabe von Glas gemacht wurden[1]), ist bei Gegenwart von Wasserstoff eine solche besonders groß, hauptsächlich dann, wenn das Glas warm wird. Bei allen Substanzen, die einen Heliumüberschuß liefern, ist, außer bei Schwefel, eine Wasserstoffentwicklung während der Beschießung vorhanden, während bei Quecksilber, Zinn und Jod diese um Größenordnungen kleiner bleibt. Um diese Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen Heliummenge und Wasserstoffgehalt der Apparatur von vornherein auszuschließen, wurde jede Beschießung bei Gegenwart von 2 bis 5 mm Wasserstoff durchgeführt. Schließlich habe ich einen großen Teil der Beschießungen in Gefäßen vorgenommen, die ganz aus Metall bestehen, um eine Erwärmung von Glasteilen zu vermeiden; diese Vorsichtsmaßnahme hatte keinen Einfluß auf die

[1]) *He* III, loc. cit.

Heliumausbeute. Daß bei den Versuchen mit aktivierter Platinscheibe, in der sich das Helium vieler Versuche allmählich ansammelt, aus dem Platin kein Helium entweicht, geht sowohl aus den letzten Versuchen der Tabelle hervor, als auch aus dem Befund, daß eine lang verwendete Platinscheibe selbst bei stärkstem Glühen keine meßbaren Mengen Helium abgibt. Ein Heliumgehalt der beschossenen Substanzen ist für die Erklärung der Überschüsse auch nicht verantwortlich zu machen. Alle verwendeten Substanzen außer Kohlenstoff, der bis zur hellen Rotglut erhitzt wurde, wurden vor Beginn des Versuchs im Hochvakuum geschmolzen; schmilzt man dann die Substanzen bei Gegenwart von Wasserstoff noch einmal, so läßt sich kein Helium gewinnen. Das entspricht ganz den sonstigen Erfahrungen über das Austreiben von Helium aus flüssigen Stoffen.

Da sich also eine „natürliche" Quelle zur Erklärung für das Auftreten der Heliumüberschüsse nicht angeben läßt, muß aus den mitgeteilten Versuchen geschlossen werden, daß die Beschießung gewisser Stoffe mit den ungefilterten Strahlen des *Th* B+C zu einer Neubildung von Helium führt. Eine Deutung dieser bisher unbekannten Erscheinung kann ich aus dem vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht geben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit, der Degea A.-G. Berlin, für das Entgegenkommen bei der Beschaffung des Radiothors ergebenst gedankt.

Königsberg i. Pr., Chemisches Institut der Universität.

Substitution und Absorptionsbandenverschiebung. IX[1]).

Halogenaniline und Halogennitrobenzole.

Von

G. Förster und J. Wagner.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 2. 37.)

Es werden die Absorptionsspektren von 14 Diderivaten des Benzols, und zwar von sieben halogenierten Anilinen und sieben halogenierten Nitrobenzolen mitgeteilt und bezüglich Lage, Intensität und Struktur der Banden diskutiert. Die von H. Conrad-Billroth in Mitteilung III aufgestellte „Rechenregel" konnte erwartungsgemäß nur auf die chlor- und brom-substituierten Aniline angewendet werden.

Geleitwort.

Am 11. September 1936 ist mein langjähriger Assistent, Mitarbeiter und Freund Herr Privatdozent Ing. Dr. Heinrich Conrad-Billroth gestorben. Jeder Kollege wird wissen, was für ein anhaltender und schwerer Schaden entsteht, wenn eine durch viele Jahre eingearbeitete und bewährte Kraft dem Institutsbetrieb entzogen wird. Man trägt den Schaden und bringt alle Opfer gerne, wenn es sich dabei um das Vorwärtskommen, um eine Berufung oder dergleichen, seiner Schüler und Mitarbeiter handelt. Wenn das Opfer aber einer heimtückischen Seuche (Kinderlähmung) gebracht werden muß, die einen hoffnungsvollen und befähigten jungen Wissenschaftler dahinrafft, dann möchte man mit dem Schicksal hadern, das mit dem nicht allzu zahlreichen Menschenmaterial bester Qualität so verschwenderisch umgeht.

Die Lauterkeit seines Charakters, seine stete Hilfsbereitschaft, sein Interesse für alles, was mit dem Institut und dessen Aufgaben

[1]) Mitteilungen I bis VI unter dem Titel: „Die Absorption substituierter Benzole", Mitteilung VII und VIII unter gleichem Titel wie vorliegende Arbeit; alle in Z. physik. Chem. (B), und zwar I: **19** (1932) 76; II: **20** (1933) 222; III: **20** (1933) 227; IV: **25** (1934) 139; V: **25** (1934) 217; VI: **29** (1935) 170; VII: **33** (1936) 133; VIII: **33** (1936) 311.

zusammenhängt, sichern ihm bei uns ein treues, leider sehr schmerzliches Gedenken. — Wir wollen versuchen, sein spezielles Forschungsgebiet (Ultraviolettabsorption) in seinem Sinne weiter zu bearbeiten.

K. W. F. Kohlrausch.

Einleitung und Experimentelles.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der im hiesigen Institut von H. Conrad-Billroth und Mitarbeitern ausgeführten Messungen über die Ultraviolettabsorption organischer Verbindungen in Lösung.

Die von H. Conrad-Billroth in Mitteilung III aufgestellte Rechenregel, welche die Verschiebung der Absorptionsbanden von Benzolderivaten in einfacher Weise zu berechnen gestattet, wurde bisher auf insgesamt 123 Benzolderivate[1]) angewendet. Bei Derivaten mit den Substituenten Cl, Br, NH_2, CH_3, OH, CH_3COO mit Erfolg, während für die untersuchten Fluorderivate, Carbonsäureester und jene Derivate, die eine Nitril- oder Isonitrilgruppe enthalten, andere Gesetzmäßigkeiten zu gelten scheinen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Prüfung der Rechenregel an neuem empirischen Material, wozu außer Messungen anderer Autoren die von den Verfassern aufgenommenen Spektren von sieben Halogenanilinen und sieben Halogennitrobenzolen dienen.

Die Substanzen standen wie in früheren Fällen von den im hiesigen Institut ausgeführten Raman-Untersuchungen her zur Verfügung. Ihre chemische Vorbehandlung ist in den entsprechenden Raman-Arbeiten[2]) zu finden. Unmittelbar vor der Aufnahme wurden sie nochmals destilliert bzw. sublimiert. Alle Substanzen wurden in Hexan gelöst, die Konzentration betrug stets $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die nach der Methode von H. Conrad-Billroth[3]) aufgenommenen und ausgemessenen Spektren sind zum Teil schon von anderer Seite bearbeitet und veröffentlicht worden; und zwar die Spektren der Chloraniline und Chlornitrobenzole[4]) schon vor Inangriffnahme dieser Arbeit, die Bromaniline[5]) während ihrer Ausführung. Soweit ein exakter Vergleich der Resultate mittels des von den anderen

[1]) Zusammenstellung bei: Mohler, H., Lösungsspektren. Jena: G. Fischer 1937. [2]) Kohlrausch, K. W. F. und Pongratz, A., Wien. Ber. **143** (1934) 551. Kohlrausch, K. W. F. und Gr. Prinz Ypsilanti, Wien. Ber. **144** (1935) 417. Reitz, A. W. und Stockmair, W., Wien. Ber. **144** (1935) 666. [3]) Conrad-Billroth, H., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 122. [4]) Wolf, K. L. und Herold, W., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201. [5]) Rumpf, M. E. P. und Rumpf, P., C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 1063.

Autoren mitgegebenen Zahlenmaterials bezügliche Lage und Intensität der Banden möglich war, ist die Übereinstimmung in der Lage der Banden eine sehr gute. Die Abweichungen bleiben mit Ausnahme von *p*-Bromanilin sämtlich unter 100 cm^{-1}. Die von uns erhaltenen Extinktionswerte der Maxima der Chloraniline sind im Vergleich zu den Messungen von K. L. Wolf und W. Herold[1]) beträchtlich größer. Dieser schon in früheren Fällen festgestellte Unterschied kann nur mit der Verschiedenheit der Meßmethoden erklärt werden.

Unsere Resultate sind in Tabelle 1, welche nur die Frequenz- und Extinktionswerte der jeweiligen Bandenmaxima enthält, sowie ausführlich graphisch in den Figuren im Anhang dargestellt. Wie in allen früheren Mitteilungen ist die Frequenz in cm^{-1} angegeben;

Tabelle 1. Halogenaniline und Halogennitrobenzole.
(Lage und Intensität der Banden.)

Substanz		Obere Zahl: Lage (cm^{-1}); untere Zahl: Intensität (ε).				
Fluoranilin	*p*	33400 3280	*33800* 3480	34250 3320	34600 3120	—
Chloranilin	*o*	33550 3310	34050 3620	*34500* 3740	35650 3080	—
	m	33550 2070	34000 2540	*34500* 2690	35050 2540	35850 1790
	p	—	*33750* 2580	34550 2160	—	—
Bromanilin	*o*	33500 3110	34000 3660	*34400* 3800	35700 2440	—
	m	33400 2040	33900 2440	*34400* 2800	35500 2040	—
	p	—	*33750* 2800	—	—	—
Fluornitrobenzol	*p*	—	—	—	39050 8700	—
Chlornitrobenzol	*o*	—	—	34800 1290	—	41000 4500
	m	32150 835	33500 1335	34700 1355	—	39800 9200
	p	—	—	—	37800 12900	—
Bromnitrobenzol	*o*	—	—	34800 1690	—	40500 5100
	m	32100 980	33300 1520	34500 1520	—	39600 9350
	p	—	—	—	37300 14300	—

Die kursiv gesetzten Ziffern stellen die zur Berechnung der Verschiebung herangezogenen Lagen der Bandenmaxima vor.

[1]) Wolf, K. L. und Herold, W., loc. cit.

ε bedeutet den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten; die Punkte auf den Kurven sind diejenigen Werte, die entweder direkt oder durch Interpolation gewonnen wurden. Photometrisch wurden natürlich wesentlich mehr Punkte gemessen, so daß der Kurvenverlauf zwischen den eingezeichneten Punkten durchaus gesichert erscheint.

Diskussion der Ergebnisse.

A) Halogenaniline.

In der Tabelle 2 sind zum Vergleich die beobachteten Verschiebungen der Bandenmaxima mit den nach der Rechenregel berechneten zusammengestellt. Die Berechnung erfolgte unter nachstehenden Voraussetzungen: Aus früheren Untersuchungen wurden die Benzol-Nullstelle bei 38900 cm^{-1} und die Einflußstrecken $Q_{Cl} = 1130$ cm^{-1}, $Q_{Br} = 1170$ cm^{-1}, $Q_F = 640$ cm^{-1} übernommen. Als Einflußstrecke für die Aminogruppe ergab sich aus dem ganzen vorliegenden Material über Halogenaniline einschließlich unserer eigenen Messungen der Mittelwert $Q_{NH_2} = 3900$ cm^{-1} [1]).

Mit diesem Wert wurden die in Tabelle 2 eingetragenen Verschiebungen berechnet:

Tabelle 2. Halogenaniline (Bandenverschiebung).

Substanz		Beobachtete Bandenlage	Verschiebung gegen Benzol	Berechnete Verschiebung	Fehler
Benzol		38900	—	—	—
Fluoranilin	p	33800	5100	4540	−560
Chloranilin	o	34500	4400	4570	+170
	m	34500	4400	4570	+170
	p	33750	5150	5030	−120
Bromanilin	o	34400	4500	4600	+100
	m	34400	4500	4600	+100
	p	33750	5150	5070	−80
Dibromanilin[2])	35	33950	4950	5070	+120
	24	32920	5980	5750	−230
	26	34050	4850	5070	+220
Tribromanilin[2])	345	32800	6100	6240	+140
	246	32490	6410	6240	−170
4-Chlor-2,6-dibrom-anilin[2])		32550	6350	6200	−150
penta-Bromanilin[2])		31450	7450	7410	−40

[1]) Dieser Wert stimmt gut überein mit dem in Mitteilung III allein aus den Messungen der Chloraniline von K. L. Wolf und W. Herold (loc. cit.) berechneten Wert $Q_{NH_2} = 3950$ cm^{-1}; bei dessen Berechnung ist überdies ein kleiner Rechenfehler unterlaufen, nach dessen Eliminierung sich $Q_{NH_2} = 3920$ cm^{-1} ergibt.

[2]) Rumpf, M. E. P. und Rumpf, P., C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 1063.

Wie die „Fehler"-Kolonne der Tabelle 2 zeigt, ist die Übereinstimmung mit den beobachteten Verschiebungen besonders im Hinblick auf die Größe des $\bar{Q}_{NH_2}$-Wertes im allgemeinen recht befriedigend. Nur bei *p*-Fluoranilin tritt erwartungsgemäß eine große Abweichung auf. Wie sich schon bei den Dihalogenbenzolen in der vorangegangenen Mitteilung VIII gezeigt hatte, lassen sich mit dem von den Fluortoluolen (Mitteilung IV) her bekannten Wert für die Einflußstrecke von Fluor die Verschiebungen anderer fluorsubstituierter Benzolkörper nicht in erträglicher Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnen. Es hat somit den Anschein, als ob der Begriff der Einflußstrecke, wenigstens in der bisher verwendeten einfachen Form, im Falle des Substituenten Fluor nicht anwendbar wäre.

Einen bemerkenswerten Gang zeigen die Intensitäten der Bandenmaxima bei den Chlor- und Bromanilinen. In den früheren Mitteilungen konnte bei einer Reihe von Diderivaten[1]) des Benzols festgestellt werden, daß sich bezüglich der Intensität der Maxima der stärksten Teilbanden Ortho- und Metakörper ähnlich verhalten, während die entsprechenden Parakörper bedeutend stärker absorbieren. Ein gänzlich anderes Verhalten zeigen die untersuchten Aniline, bei denen sich Meta- und Paraderivate ähnlich verhalten und die Orthoderivate wesentlich stärker absorbieren. Die Zahlen sind zusammengestellt in Tabelle 3, welche ausschließlich Messungen aus unserem Institut enthält.

Tabelle 3. Extinktionswerte für die Bandenmaxima von Diderivaten des Benzols.

Substanz	ortho	meta	para
Dichlorbenzol	440	426	635
Chlorbrombenzol	490	435	705
Xylol	415	400	960
Bromtoluol	420	392	670
Chlortoluol	390	380	690
Fluortoluol	910	1200	3000
Bromanilin	3800	2800	2800
Chloranilin	3740	2690	2580

Was schließlich die Gestalt der Extinktionskurven betrifft, so lassen die Fig. 1 und 2 im Anhang erkennen, daß alle untersuchten Aniline

[1]) Bei sinngemäßer Übertragung der Begriffe ortho, meta, para auch bei einer Anzahl höhersubstituierter Benzole.

eine deutlich ausgebildete starke Absorptionsbande besitzen. Bei *p*-Fluoranilin ist sie in vier annähernd äquidistante Teilbanden aufgelöst, aber auch bei fast allen anderen Anilinen konnten beim Photometrieren mehrere Ausbuchtungen festgestellt werden. Während die Ortho- und Metakörper drei bzw. vier solche Ausbuchtungen aufweisen, besitzt das *p*-Chloranilin nur eine, das *p*-Bromanilin überhaupt keine. Dieses Verhalten der Aniline entspricht der von K. L. Wolf und W. Herold[1]) auf Grund der Theorie der alternierenden Polaritäten aufgestellten Regel für die Feinstruktur von Diderivaten des Benzols, nach welcher bei gleichem Ladungsvorzeichen der Substituenten in Parastellung die geringste Feinstruktur zu beobachten ist. Die Ausbuchtungen sind in den Figuren im Anhang nur schwer zu erkennen, ihre Lage und Extinktion kann aber der Tabelle 1 entnommen werden.

B) Halogennitrobenzole.

Wie die Fig. 3 und 4 im Anhang zeigen, besitzen die Extinktionskurven der untersuchten Halogennitrobenzole das schon von K. L. Wolf und W. Herold[1]) an den Chlornitrobenzolen festgestellte besondere Aussehen. Das mit dem Quarzspektrographen erfaßbare Gebiet zerfällt bei Ortho- und Metaderivaten in drei, durch die große Verschiedenheit der Extinktionswerte der Bandenmaxima gekennzeichnete Teile, in die Vorbande ($\varepsilon \sim 100$ bis 300), die erste Hauptbande ($\varepsilon \sim 1300$ bis 1700) und die zweite Hauptbande ($\varepsilon > 4500$), während bei Paraderivaten die beiden Hauptbanden zu einer einzigen Bande besonders großer Extinktion verschmolzen sind. Zur leichteren Orientierung in den Fig. 3 und 4 sei hier folgendes erwähnt: Die Extinktionskurven aller Nitroderivate sind in zwei mit *a* und *b* bezeichnete Stücke zerlegt, die in verschiedenem Maßstab dargestellt sind. Bei Ortho- und Metaderivaten umfassen die Stücke *a* die Vorbande und erste Hauptbande, bei Paraderivaten die Vorbande allein, die Stücke *b* die entsprechenden Ergänzungen.

Bevor die Frage der Anwendbarkeit der Rechenregel auf Halogennitrobenzole behandelt werden kann, müssen einige Bemerkungen vorausgeschickt werden, da nicht von vornherein angegeben werden kann, welche der beobachteten Banden dem Benzolkern und welche dem NO_2-Chromophor zuzuordnen sind. Ähnlich wie in der vorangegangenen Mitteilung VIII beim Jodbenzol versuchen wir daher

[1]) Wolf, K. L. und Herold, W., loc. cit.

zunächst die Absorptionskurve des Nitrobenzols[1]) aufzubauen aus der Absorption des durch die Nitrogruppe veränderten Benzolkernes und aus der Absorption des durch Benzol veränderten NO_2-Chromophors. Das Maximum der längerwelligen Benzolbandengruppe, für die die Rechenregel aufgestellt wurde, liegt bei 39300 cm^{-1}, die Absorptionsbande der unbeeinflußten Nitrogruppe hat im Nitromethan[2]) ihr Maximum bei 36300 cm^{-1}, in Nitroäthan[3]) bei 35800 cm^{-1}. Durch Konjugation zweier Chromophore tritt im allgemeinen Rotverschiebung der Absorption beider Chromophore ein. Da die zweite Hauptbande des Nitrobenzols mit dem Maximum bei 40000 cm^{-1} gegen die Absorption der unbeeinflußten Chromophore Benzol und Nitrogruppe violettverschoben ist, braucht nur mehr die Frage entschieden werden, welche der beiden anderen Banden des Nitrobenzols dem Benzolkern und welche dem NO_2-Chromophor zuzuordnen ist. Es lassen sich nun mehrere Gründe angeben, welche es sehr wahrscheinlich machen, daß die Vorbande dem Benzol und die erste Hauptbande der NO_2-Gruppe zuzuordnen ist. Diese Gründe sind folgende:

1. Wie K. L. Wolf und W. Herold[4]) festgestellt haben, kann eine Vorbande wenn auch viel schwächer, so doch deutlich erkennbar in mehreren nitrofreien Benzolderivaten beobachtet werden.

2. H. Conrad-Billroth[5]) hat den Betrag der Einflußstrecke eines Substituenten proportional dem Quadrat des Dipolmomentes des entsprechenden Monoderivates gesetzt und diesen Zusammenhang im allgemeinen bestätigt gefunden. Nimmt man die Richtigkeit desselben auch für Nitrobenzol an, so ergibt sich aus dem Dipolmoment des Nitrobenzols für die Einflußstrecke der NO_2-Gruppe der Betrag 11000 cm^{-1} und damit eine Rotverschiebung der Benzolbande nach rund 28000 cm^{-1}, welche Lage tatsächlich ungefähr der nur schlecht definierten Lage der Vorbande entspricht.

3. Während bei den Paraderivaten der Halogennitrobenzole die Lage der ersten Hauptbande aus schon erwähntem Grunde nicht feststellbar ist, liegt das Maximum der ersten Hauptbande aller untersuchten Ortho- und Metaderivate nahe bei 34700 cm^{-1}, liegt also gegen das Maximum der Nitrobande in den obenerwähnten aliphatischen Verbindungen ein wenig rot verschoben und ist unabhängig von

[1]) Wolf, K. L. und Herold, W., loc. cit. [2]) Pestemer, M. und Fruhwirth, O., Wien. Ber. (2b) im Druck. [3]) Hantzsch, A. und Voigt, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 85. [4]) Wolf, K. L. und Herold, W., loc. cit. [5]) Conrad-Billroth, H., Mitteilung IV, loc. cit.

dem am Benzolkern substituierten Halogen. Die erste Hauptbande der Halogennitrobenzole und ebenso die ihr entsprechende Ausbuchtung des Nitrobenzols ist daher vermutlich der vom Benzolkern sichtlich nur wenig beeinflußten Nitrogruppe zuzuordnen. Für diese Zuordnung spricht auch noch der folgende Grund:

4. Die beiden von uns untersuchten Metaderivate zeigen in Hexanlösung eine bemerkenswerte Feinstruktur, während K. L. Wolf und W. Herold[1]) in Heptanlösung eine solche bei Chlornitrobenzol nicht feststellen konnten. Die erste Hauptbande zeigt außer einer Ausbuchtung zwei deutlich erkennbare Teilbanden, deren Frequenzabstand bei beiden Derivaten 1200 cm^{-1} beträgt. Wenn man berücksichtigt, daß bei Überdeckung zweier Banden die Bandenköpfe einander genähert werden, liegt es nahe, diesen Frequenzabstand mit der aus den Raman-Untersuchungen bekannten intensiven Nitrofrequenz von 1340 zu identifizieren. Daß die Feinstruktur nur in Metastellung auftritt und nicht, wie man zunächst erwarten würde, auch in Ortho- und Parastellung ist vorläufig unerklärt. Es kann lediglich vermutet werden, daß es sich einerseits um einen Orthoeffekt, andererseits, in Parastellung, um eine Verwaschung infolge Verschmelzung der ersten Hauptbande mit der sehr intensiven zweiten Hauptbande handelt. Wäre die beobachtete Schwingungsfrequenz eine Benzolfrequenz, so wäre nach der Regel von K. L. Wolf und W. Herold[1]) gerade in Metastellung die geringste Feinstruktur zu erwarten, da im Sinne der von jenen Autoren gebrauchten Definition Chlor und Brom negative Substituenten sind und NO_2 ein positiver Substituent ist.

Aus allen diesen Gründen erfolgte die oben getroffene Zuordnung; darnach erfährt die längerwellige Benzolbandengruppe mit dem Maximum bei 39300 cm^{-1} durch den NO_2-Chromophor eine Rotverschiebung um rund 11000 cm^{-1} und erscheint in allen Nitrobenzolderivaten als Vorbande geringer Intensität, während die Absorption der NO_2-Gruppe durch den Benzolchromophor eine kleine Rotverschiebung um rund 1500 cm^{-1} erfährt und als erste Hauptbande auftritt.

Wenn insbesondere die Folgerung richtig ist, daß die Vorbande die verschobene Benzolbande ist, so erübrigt sich der Versuch, die Anwendbarkeit der Rechenregel auf Halogennitrobenzole zu prüfen,

[1]) Wolf, K. L. und Herold, W., loc. cit.

durch den Hinweis, daß die Lage des Maximums dieser sehr schwachen, sehr breiten, in die erste Hauptbande übergehenden Bande auch nicht einigermaßen genau angebbar ist.

Zusammenfassung.

Es werden die Spektren von sieben Monohalogenanilinen und sieben Monohalogennitrobenzolen mitgeteilt. Die Untersuchung dieser Substanzen hat ergeben, daß die Bandenverschiebungen der chlor- und brom-substituierten Aniline der Rechenregel von H. Conrad-Billroth entsprechen, während *p*-Fluoranilin eine Ausnahme macht. Die Frage der Anwendbarkeit der Rechenregel auf die Halogennitrobenzole konnte wegen der besonderen Gestalt der Vorbande, welche dem Benzolkern zugeordnet wurde, nicht entschieden werden. Hauptsächlich auf Grund einer in den Metaderivaten beobachteten Feinstruktur wurde die erste Hauptbande der Nitrokörper mit dem Maximum bei 34700 cm^{-1} dem NO_2-Chromophor zugeordnet.

Anhang.

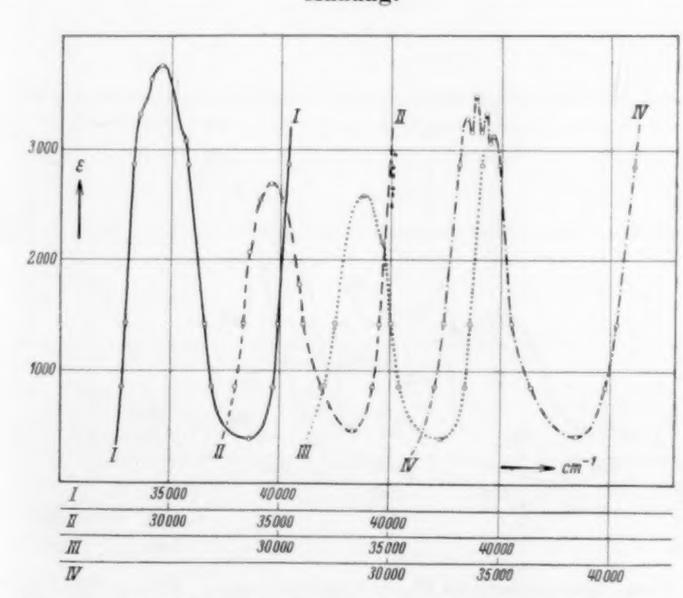


Fig. 1. *I* = *o*-Chloranilin, *II* = *m*-Chloranilin, *III* = *p*-Chloranilin, *IV* = *p*-Fluoranilin.

dem am Benzolkern substituierten Halogen. Die erste Hauptbande der Halogennitrobenzole und ebenso die ihr entsprechende Ausbuchtung des Nitrobenzols ist daher vermutlich der vom Benzolkern sichtlich nur wenig beeinflußten Nitrogruppe zuzuordnen. Für diese Zuordnung spricht auch noch der folgende Grund:

4. Die beiden von uns untersuchten Metaderivate zeigen in Hexanlösung eine bemerkenswerte Feinstruktur, während K. L. Wolf und W. Herold[1]) in Heptanlösung eine solche bei Chlornitrobenzol nicht feststellen konnten. Die erste Hauptbande zeigt außer einer Ausbuchtung zwei deutlich erkennbare Teilbanden, deren Frequenzabstand bei beiden Derivaten 1200 cm^{-1} beträgt. Wenn man berücksichtigt, daß bei Überdeckung zweier Banden die Bandenköpfe einander genähert werden, liegt es nahe, diesen Frequenzabstand mit der aus den Raman-Untersuchungen bekannten intensiven Nitrofrequenz von 1340 zu identifizieren. Daß die Feinstruktur nur in Metastellung auftritt und nicht, wie man zunächst erwarten würde, auch in Ortho- und Parastellung ist vorläufig unerklärt. Es kann lediglich vermutet werden, daß es sich einerseits um einen Orthoeffekt, andererseits, in Parastellung, um eine Verwaschung infolge Verschmelzung der ersten Hauptbande mit der sehr intensiven zweiten Hauptbande handelt. Wäre die beobachtete Schwingungsfrequenz eine Benzolfrequenz, so wäre nach der Regel von K. L. Wolf und W. Herold[1]) gerade in Metastellung die geringste Feinstruktur zu erwarten, da im Sinne der von jenen Autoren gebrauchten Definition Chlor und Brom negative Substituenten sind und NO_2 ein positiver Substituent ist.

Aus allen diesen Gründen erfolgte die oben getroffene Zuordnung; darnach erfährt die längerwellige Benzolbandengruppe mit dem Maximum bei 39300 cm^{-1} durch den NO_2-Chromophor eine Rotverschiebung um rund 11000 cm^{-1} und erscheint in allen Nitrobenzolderivaten als Vorbande geringer Intensität, während die Absorption der NO_2-Gruppe durch den Benzolchromophor eine kleine Rotverschiebung um rund 1500 cm^{-1} erfährt und als erste Hauptbande auftritt.

Wenn insbesondere die Folgerung richtig ist, daß die Vorbande die verschobene Benzolbande ist, so erübrigt sich der Versuch, die Anwendbarkeit der Rechenregel auf Halogennitrobenzole zu prüfen,

[1]) Wolf, K. L. und Herold, W., loc. cit.

durch den Hinweis, daß die Lage des Maximums dieser sehr schwachen, sehr breiten, in die erste Hauptbande übergehenden Bande auch nicht einigermaßen genau angebbar ist.

Zusammenfassung.

Es werden die Spektren von sieben Monohalogenanilinen und sieben Monohalogennitrobenzolen mitgeteilt. Die Untersuchung dieser Substanzen hat ergeben, daß die Bandenverschiebungen der chlor- und brom-substituierten Aniline der Rechenregel von H. CONRAD-BILLROTH entsprechen, während *p*-Fluoranilin eine Ausnahme macht. Die Frage der Anwendbarkeit der Rechenregel auf die Halogennitrobenzole konnte wegen der besonderen Gestalt der Vorbande, welche dem Benzolkern zugeordnet wurde, nicht entschieden werden. Hauptsächlich auf Grund einer in den Metaderivaten beobachteten Feinstruktur wurde die erste Hauptbande der Nitrokörper mit dem Maximum bei 34 700 cm^{-1} dem NO_2-Chromophor zugeordnet.

Anhang.

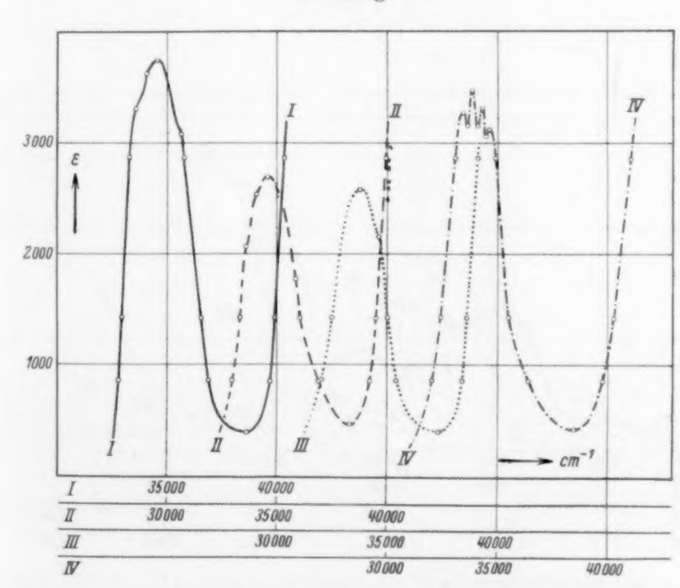


Fig. 1. *I* = *o*-Chloranilin, *II* = *m*-Chloranilin, *III* = *p*-Chloranilin, *IV* = *p*-Fluoranilin.

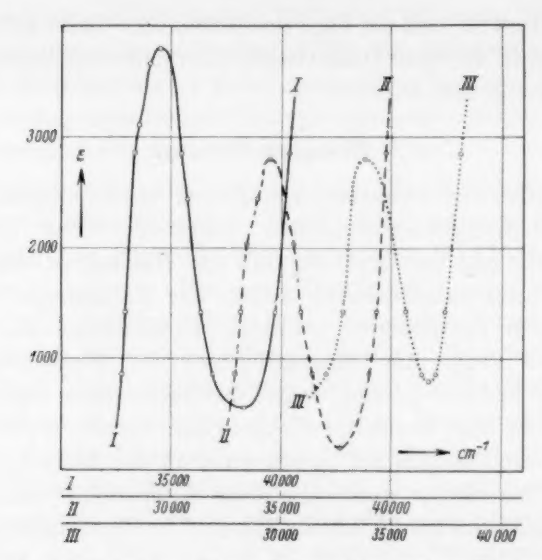


Fig. 2. I = *o*-Bromanilin, II = *m*-Bromanilin, III = *p*-Bromanilin.

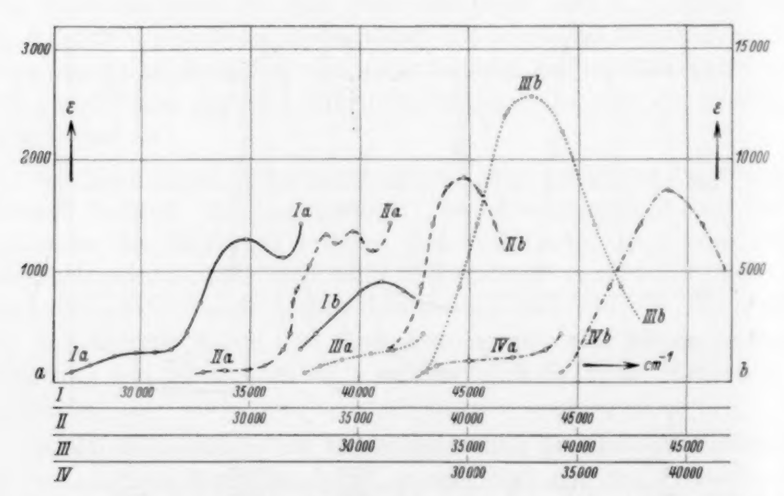


Fig. 3. I = *o*-Chlornitrobenzol, II = *m*-Chlornitrobenzol, III = *p*-Chlornitrobenzol, IV = *p*-Fluornitrobenzol. Extinktionsmaßstab links gilt für Ia, IIa, $IIIa$, IVa; Extinktionsmaßstab rechts gilt für Ib, IIb, $IIIb$, IVb.

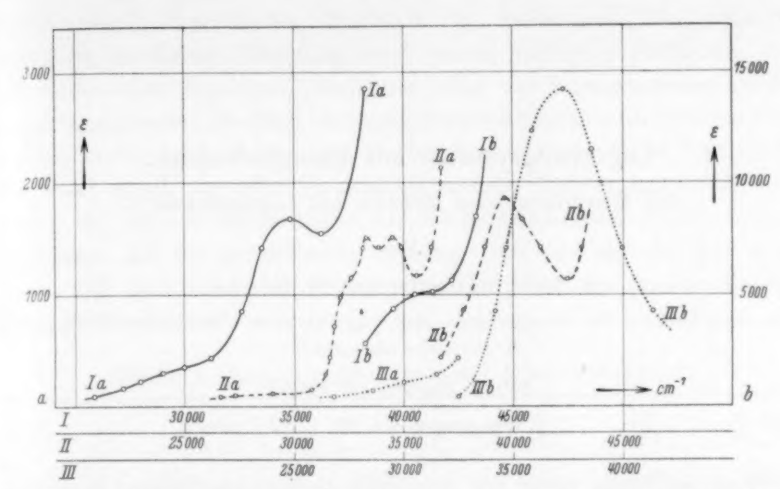


Fig. 4. *I* = *o*-Bromnitrobenzol, *II* = *m*-Bromnitrobenzol, *III* = *p*-Bromnitrobenzol. Extinktionsmaßstab links gilt für *Ia*, *IIa*, *IIIa*; Extinktionsmaßstab rechts gilt für *Ib*, *IIb*, *IIIb*.

Legierungsphasen mit Fluoritstruktur.

(22. Mitteilung über Metalle und Legierungen[1]).)

Von

E. Zintl, A. Harder und W. Haucke.

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 37.)

Gold und Platin bilden mit Aluminium, Gallium oder Indium Legierungsphasen vom Fluorittypus: $AuAl_2$ ($a = 6{\cdot}00$ Å nach C. D. West und A. W. Peterson), $AuGa_2$ ($a = 6{\cdot}063$ Å), $AuIn_2$ ($a = 6{\cdot}502$ Å), $PtAl_2$ ($a = 5{\cdot}910$ Å), $PtGa_2$ ($a = 5{\cdot}911$ Å), $PtIn_2$ ($a = 6{\cdot}353$ Å). Sie sind auffallend gefärbt und haben hohe Bildungswärmen. Das Auftreten der Fluoritstruktur bei Verbindungen, die kein Element aus der Gruppe der Anionenbildner enthalten, scheint an ziemlich strenge Auswahlregeln hinsichtlich der Komponenten geknüpft zu sein.

In früheren Mitteilungen[2]) wurde darauf hingewiesen, daß gewisse Strukturtypen anscheinend auf solche binären Verbindungen beschränkt sind, die ein Element aus der Gruppe der Anionenbildner (Elemente 1 bis 4 Stellen vor den Edelgasen) enthalten. Zu diesen „nichtmetallischen" Strukturen wurde nach dem seinerzeit vorliegenden Material auch das Flußspatgitter gerechnet. C. D. West und A. W. Peterson[3]) fanden dann, daß die blau gefärbte Verbindung $AuAl_2$ ein Fluoritgitter hat und U. Dehlinger[4]) nahm in diesem Fall eine Ladungsverteilung an, bei der das Elektronengas in der Nähe der Aluminiumatome konzentriert sein soll, so daß heteropolare Kräfte zwischen dem *Al*-Teilgitter und den eingelagerten Au^{2+}-Ionen entstehen.

Wir haben das Auftreten von Fluoritgittern bei Legierungsphasen experimentell weiter verfolgt und bis jetzt noch fünf Bei-

---

[1]) 21. Mitteilung: Zintl, E. und Harder, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 238. [2]) Zintl, E. und Kaiser, H., Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 113. [3]) West, C. D. und Peterson, A. W., Z. Kristallogr. **88** (1934) 93. [4]) Dehlinger, U., Z. Elektrochem. **41** (1935) 344.

spiele aufgefunden: $AuGa_2$, $AuIn_2$, $PtAl_2$, $PtGa_2$ und $PtIn_2$. Weitere Versuche in dieser Richtung sind bisher erfolglos geblieben, und wir haben den Eindruck gewonnen, daß die Komponenten solcher Legierungsphasen ziemlich strengen Auswahlregeln unterworfen sind. Beispielsweise kann *Pt* in diesen Verbindungen nicht durch *Pd* oder *Fe*, *Au* nicht durch *Ag* oder *Cu* ersetzt werden. Ferner hat es den Anschein, als sei der Fluorittypus an die Komponenten *Al*, *Ga* und *In* gebunden, die im periodischen System fünf Stellen vor den Edelgasen und damit an der Grenze des Bereiches der Anionenbildner ihren Platz haben.

Tabelle 1. Legierungsphasen mit Fluoritstruktur.

AB_2	Farbe	a	$A-B$	$r_A^{[8]}$	$r_B^{[4]}$ ber.
$AuAl_2$	blau	6·00	2·60	1·40	1·20
$AuGa_2$	bläulich	6·063	2·62	1·40	1·22
$AuIn_2$	bläulich	6·502	2·82	1·40	1·42
$PtAl_2$	messinggelb	5·910	2·56	1·34	1·22
$PtGa_2$	messinggelb	5·911	2·56	1·34	1·22
$PtIn_2$	kupferrot	6·353	2·75	1·34	1·41

In der Tabelle 1 sind die bis jetzt aufgefundenen Legierungsphasen AB_2 mit Fluoritstruktur zusammengestellt. Aus den Gitterkonstanten a ergibt sich die kleinste Entfernung $A-B$ zu $a\sqrt{3}/4$. Die Atome A (*Au*, *Pt*) haben acht Nachbarn B (*Al*, *Ga*, *In*); die Radien von A sind für Achterkoordination nach den Angaben von V. M. GOLDSCHMIDT[1]) in die Spalte unter $r_A^{[8]}$ eingesetzt. Durch Subtraktion dieser Radien von den Abständen $A-B$ erhält man die unter $r_B^{[4]}$ ber. angeführten Atomradien von *Al*, *Ga* und *In* in Viererkoordination (jedes Atom B hat vier Nachbarn A).

Sie entsprechen im allgemeinen den Erwartungen: Für *Ga* ergibt sich der gleiche Wert wie für das benachbarte *Ge* in Viererkoordination. Für *In* ist $r^{[4]}$ um etwa 7% kleiner als $r^{[8]} = 1·52$ A nach GOLDSCHMIDT, für *Al* beträgt der Unterschied 12 bis 14% ($r_{Al}^{[8]} = 1·39$ A). Beim Übergang von Achter- zu Viererkoordination wird stets eine Radienverminderung (in der Regel 8 bis 11%) beobachtet.

Bemerkenswert ist die auffallende Farbe fast aller dieser Phasen (vgl. Tabelle 1). Außerdem muß noch angeführt werden, daß $PtGa_2$

[1]) Vgl. GOLDSCHMIDT, V. M., Fortschr. Miner. Krist. Petrogr. **15** (1931) 90.

und $PtIn_2$ nur bei höherer Temperatur beständig sind, sich aber unterkühlen lassen. Kühlt man das messinggelbe $PtGa_2$ von etwa 200° langsam ab, so wird es bei ungefähr 150°[1]) plötzlich weiß und gibt dann ein kompliziertes Pulverdiagramm; aus der weißen Legierung entsteht beim Erwärmen wieder die gelbe Fluoritphase, die man durch rasche Kühlung auf Zimmertemperatur bringen kann. Schon beim Abfräsen eines Stückes der gelben Verbindung tritt manchmal infolge der damit verbundenen Temperatursteigerung Farbwechsel ein; man erhält deshalb das Linienmuster der Fluoritstruktur nur dann in Reinkultur, wenn das Pulver von etwa 200° abgeschreckt wird.

Versuche.

Die Verbindungen $PtGa_2$ und $PtIn_2$ wurden von A. Harder durch Verschmelzen der abgewogenen Komponenten in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhrchen hergestellt. Schon beim Erwärmen mit dem Bunsenbrenner erfolgt Legierungsbildung, und zwar unter so starker Wärmeentwicklung, daß der Regulus weißglühend wird. Zur Homogenisierung wurde noch mehrere Stunden auf 1000 bis 1100 erhitzt. Unter Stickstoff nach früher angegebenen Methoden bereitete Pulverproben wurden vor der Aufnahme im Vakuum mehrere Stunden bei 200° bis 400° getempert und dann rasch gekühlt.

$AuGa_2$ und $AuIn_2$ wurden von W. Haucke in derselben Weise dargestellt; auch hier ist die Legierungsbildung sichtlich stark exotherm. $PtAl_2$ konnte nicht in Quarzröhrchen erschmolzen werden, weil die Vereinigung erst bei Temperaturen erfolgt, bei denen Quarz durch Aluminium schon stark angegriffen wird. Wir benutzten in diesem Fall Tammann-Tiegel aus Sintertonerde, die mit Argon gefüllt und nach früheren Angaben mit Hilfe eines Acetylen-Sauerstoffgebläses gasdicht verschlossen wurden. Platin und Aluminium vereinigen sich erst bei Temperaturen in der Gegend des Platinschmelzpunktes rasch zu einer homogenen Legierung.

In den Tabellen 2 bis 6 ist die Auswertung der Pulveraufnahmen gegeben, Tabelle 7 stellt berechnete[2]) und beobachtete Intensitäten nebeneinander, die Fig. 1 bis 5 zeigen, daß der beobachtete Intensitätsgang durch Annahme von Fluoritstruktur sehr gut erklärt wird.

---

[1]) Umwandlungspunkt nicht genauer bestimmt. [2]) Atomformfaktoren nach L. Pauling und J. Sherman, Z. Kristallogr. 81 (1931) 27.

Tabelle 2. **Pulverdiagramm von** $AuGa_2$. Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0·4 mm.

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
12° 44′	1 1 1	0·0485	0·0484
14° 41′	2 0 0	0·0643	0·0645
21° 5′	2 2 0	0·1295	0·1290
24° 56′	3 1 1	0·1776	0·1773
26° 3′	2 2 2	0·1929	0·1934
30° 30′	4 0 0	0·2576	0·2579
33° 32′	3 3 1 α_1	0·3052	0·3051
33° 39′	3 3 1 α_2	0·3070	0·3069
34° 35′	4 2 0	0·3223	0·3224
38° 22′	4 2 2 α_1	0·3852	0·3854
38° 29′	4 2 2 α_2	0·3871	0·3875
41° 14′	5 1 1 + 3 3 3 α^1	0·4343	0·4336
41° 20′	5 1 1 + 3 3 3 α_2	0·4360	0·4361
45° 50′	4 4 0 α_1	0·5144	0·5139
45° 59′	4 4 0 α_2	0·5170	0·5168
48° 33′	5 3 1 α_1	0·5618	0·5621
48° 45′	5 3 1 α_2	0·5653	0·5653
49° 30′	6 0 0 + 4 4 2 α_1	0·5782	0·5782
53° 15′	6 2 0 α_1	0·6420	0·6424
53° 29′	6 2 0 α_2	0·6460	0·6460
56° 11′	5 3 3 α_1	0·6901	0·6906
56° 26′	5 3 3 α_2	0·6942	0·6945
57° 12′	6 2 2 α_1	0·7066	0·7066
61° 21′	4 4 4 α_1	0·7701	0·7709
61° 39′	4 4 4 α_2	0·7745	0·7752
64° 51′	5 5 1 + 7 1 1 α_1	0·8194	0·8191
65° 9′	5 5 1 + 7 1 1 α_2	0·8234	0·8237

$\sin^2\vartheta\,(\alpha) = 0{\cdot}01612\;(h^2+k^2+l^2);\; Cu-K_\alpha = 1{\cdot}539\ \text{Å};\; a = 6{\cdot}061\ \text{Å}.$
$\sin^2\vartheta\,(\alpha_1) = 0{\cdot}01606\;(h^2+k^2+l^2);\; Cu-K_{\alpha_1} = 1{\cdot}537\ \text{Å};\; a = 6{\cdot}064\ \text{Å}.$
$\sin^2\vartheta\,(\alpha_2) = 0{\cdot}01615\;(h^2+k^2+l^2);\; Cu-K_{\alpha_2} = 1{\cdot}541\ \text{Å};\; a = 6{\cdot}063\ \text{Å}.$

Dichte gef. = 9·78; daraus Atomzahl der Elementarzelle = 11·79 statt 12 für Fluoritstruktur. Dichte ber. = 9·95.

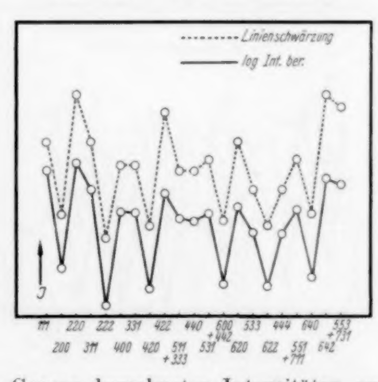


Fig. 1. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und geschätzter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von $AuGa_2$.

Tabelle 3. Pulverdiagramm von $AuIn_2$. Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0·3 mm.

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
11° 50′	1 1 1	0·0420	0·0420
19° 35′	2 2 0	0·1122	0·1120
23° 6′	3 1 1	0·1539	0·1540
24° 12′	2 2 2	0·1680	0·1680
28° 17′	4 0 0	0·2244	0·2240
31° 2′	3 3 1	0·2656	0·2660
35° 24′	4 2 2 α_1	0·3356	0·3353
35° 30′	4 2 2 α_2	0·3372	0·3372
37° 54′	5 1 1 + 3 3 3 α_1	0·3773	0·3772
38° 0′	5 1 1 + 3 3 3 α_2	0·3790	0·3794
41° 56′	4 4 0 α_1	0·4464	0·4470
42° 5′	4 4 0 α_2	0·4490	0·4496
44° 20′	5 3 1 α_1	0·4882	0·4889
44° 32′	5 3 1 α_2	0·4917	0·4917
48° 20′	6 2 0 α_1	0·5579	0·5588
48° 32′	6 2 0 α_2	0·5614	0·5620
50° 48′	5 3 3 α_1	0·6005	0·6007
50° 59′	5 3 3 α_2	0·6035	0·6042
54° 58′	4 4 4 α_1	0·6704	0·6704
55° 12′	4 4 4 α_2	0·6743	0·6743
57° 35′	5 5 1 + 7 1 1 α_1	0·7125	0·7125
57° 50′	5 5 1 + 7 1 1 α_2	0·7164	0·7166
62° 14′	6 4 2 α_1	0·7829	0·7823
62° 31′	6 4 2 α_2	0·7869	0·7868
65° 18′	5 5 3 + 7 3 1 α_1	0·8254	0·8244
65° 36′	5 5 3 + 7 3 1 α_2	0·8294	0·8290

$\sin^2\vartheta\,(\alpha) = 0·01400\,(h^2+k^2+l^2)$; $Cu-K_{\alpha} = 1·539$ Å; $a = 6·504$ Å.
$\sin^2\vartheta\,(\alpha_1) = 0·01397\,(h^2+k^2+l^2)$; $Cu-K_{\alpha_1} = 1·537$ Å; $a = 6·502$ Å.
$\sin^2\vartheta\,(\alpha_2) = 0·01405\,(h^2+k^2+l^2)$; $Cu-K_{\alpha_2} = 1·541$ Å; $a = 6·501$ Å.

Dichte gef. = 9·96; daraus Atomzahl der Elementarzelle = 11·75 statt 12 für Fluoritstruktur. Dichte ber. = 10·23.

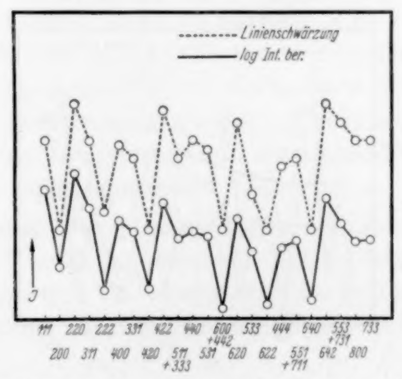


Fig. 2. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und geschätzter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von $AuIn_2$.

Tabelle 4. **Pulverdiagramm von** $PtAl_2$. Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0·5 mm.

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
13° 2′	1 1 1	0·0508	0·0508
15° 3′	2 0 0	0·0674	0·0677
21° 36′	2 2 0	0·1355	0·1354
25° 38′	3 1 1	0·1870	0·1862
26° 48′	2 2 2	0·2033	0·2032
31° 20′	4 0 0	0·2703	0·2709
34° 32′	3 3 1 α_1	0·3212	0·3213
34° 38′	3 3 1 α_2	0·3229	0·3230
35° 32′	4 2 0 α_1	0·3376	0·3382
35° 38′	4 2 0 α_2	0·3393	0·3400
39° 33′	4 2 2 α_1	0·4055	0·4058
39° 42′	4 2 2 α_2	0·4080	0·4080
42° 30′	5 1 1 + 3 3 3 α_1	0·4564	0·4566
42° 39′	5 1 1 + 3 3 3 α_2	0·4590	0·4590
47° 21′	4 4 0 α_1	0·5410	0·5410
47° 33′	4 4 0 α_2	0·5445	0·5440
50° 18′	5 3 1 α_1	0·5920	0·5920
50° 30′	5 3 1 α_2	0·5954	0·5950
51° 18′	6 0 0 + 4 4 2 α_1	0·6091	0·6088
51° 30′	6 0 0 + 4 4 2 α_2	0·6125	0·6120
55° 21′	6 2 0 α_1	0·6767	0·6764
55° 36′	6 2 0 α_2	0·6808	0·6800
58° 32′	5 3 3 α_1	0·7274	0·7271
58° 47′	5 3 3 α_2	0·7313	0·7310
59° 38′	6 2 2 α_1	0·7443	0·7440
59° 53′	6 2 2 α_2	0·7481	0·7480
64° 21′	4 4 4 α_1	0·8126	0·8117
64° 39′	4 4 4 α_2	0·8167	0·8160

$\sin^2\vartheta\,(\alpha) = 0{\cdot}01693\,(h^2+k^2+l^2);\; Cu-K_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 5{\cdot}914$ Å.

$\sin^2\vartheta\,(\alpha_1) = 0{\cdot}01691\,(h^2+k^2+l^2);\; Cu-K_{\alpha_1} = 1{\cdot}537$ Å; $a = 5{\cdot}910$ Å.

$\sin^2\vartheta\,(\alpha_2) = 0{\cdot}01700\,(h^2+k^2+l^2);\; Cu-K_{\alpha_2} = 1{\cdot}541$ Å; $a = 5{\cdot}910$ Å.

Dichte gef. = 7·98; daraus Atomzahl der Elementarzelle = 11·96 statt 12 für Fluoritstruktur. Dichte ber. = 8·01.

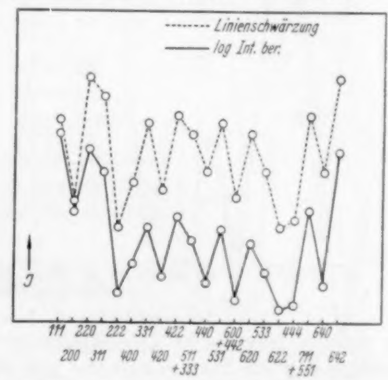


Fig. 3. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und geschätzter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von $PtAl_2$.

Tabelle 5. Pulverdiagramm von $PtGa_2$. Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung (Nickelfilter). Stäbchendicke 0·45 mm.

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
13° 2′	1 1 1	0·0509	0·0509
15° 1′	2 0 0	0·0671	0·0678
21° 36′	2 2 0	0·1355	0·1356
25° 35′	3 1 1	0·1865	0·1864
26° 49′	2 2 2	0·2035	0·2034
31° 23′	4 0 0	0·2712	0·2712
34° 35′	3 3 1	0·3222	0·3220
35° 36′	4 2 0	0·3389	0·3390
39° 37′	4 2 2	0·4066	0·4068
42° 35′	5 1 1 + 3 3 3	0·4579	0·4576
47° 25′	4 4 0	0·5421	0·5424
50° 23′	5 3 1	0·5934	0·5933
51° 23′	6 0 0 + 4 4 2	0·6105	0·6102
55° 20′	6 2 0 α_1	0·6765	0·6760
55° 33′	6 2 0 α_2	0·6800	0·6796
58° 28′	5 3 3 α_1	0·7265	0·7267
58° 45′	5 3 3 α_2	0·7309	0·7306
[1]	6 2 2		
64° 17′	4 4 4 α_1	0·8117	0·8112
64° 32′	4 4 4 α_2	0·8151	0·8155
68° 10′	7 1 1 + 5 5 1 α_1	0·8617	0·8619
68° 32′	7 1 1 + 5 5 1 α_2	0·8661	0·8665

$\sin^2\vartheta\,(\alpha) = 0{\cdot}01695\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 5{\cdot}910$ Å.
$\sin^2\vartheta\,(\alpha_1) = 0{\cdot}01690\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_{\alpha_1} = 1{\cdot}537$ Å; $a = 5{\cdot}911$ Å.
$\sin^2\vartheta\,(\alpha_2) = 0{\cdot}01699\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_{\alpha_2} = 1{\cdot}541$ Å; $a = 5{\cdot}911$ Å.

Dichte ber. = 10·70.

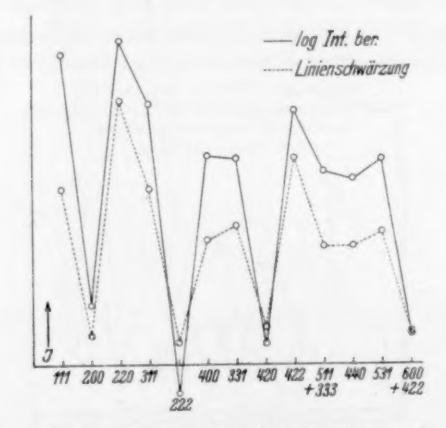


Fig. 4. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und geschätzter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von $PtGa_2$.

[1]) Nicht genau vermessbar.

Tabelle 6. **Pulverdiagramm** $PtIn_2$. Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung (Nickelfilter). Stäbchendicke 0·5 mm.

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
12° 7′	1 1 1	0·0441	0·0440
14° 1′	2 0 0	0·0587	0·0587
20° 6′	2 2 0	0·1181	0·1174
23° 41′	3 1 1	0·1613	0·1614
24° 47′	2 2 2	0·1757	0·1760
28° 58′	4 0 0	0·2346	0·2347
31° 54′	3 3 1	0·2792	0·2787
32° 48′	4 2 0	0·2935	0·2934
36° 27′	4 2 2	0·3530	0·3521
38° 58′	5 1 1 + 3 3 3	0·3955	0·3961
43° 15′	4 4 0	0·4695	0·4694
45° 45′	5 3 1	0·5131	0·5134
[1]	6 0 0 + 4 4 2		
49° 58′	6 2 0 α_1	0·5862	0·5856
50° 5′	6 2 0 α_2	0·5882	0·5880
52° 30′	5 3 3 α_1	0·6294	0·6295
52° 39′	5 3 3 α_2	0·6319	0·6321
53° 22′	6 2 2 α_1	0·6440	0·6442
56° 58′	4 4 4 α_1	0·7028	0·7027
57° 9′	4 4 4 α_2	0·7058	0·7056
59° 46′	7 1 1 + 5 5 1 α_1	0·7465	0·7466
59° 59′	7 1 1 + 5 5 1 α_2	0·7497	0·7497
60° 45′	6 4 0 α_1	0·7612	0·7613
64° 49′	6 4 2 α_1	0·8190	0·8198
65° 9′	6 4 2 α_2	0·8234	0·8232
68° 16′	7 3 1 + 5 5 3 α_1	0·8629	0·8638
68° 39′	7 3 1 + 5 5 3 α_2	0·8674	0·8673

$\sin^2\vartheta\,(\alpha) = 0·01467\,(h^2+k^2+l^2)$;
$\sin^2\vartheta\,(\alpha_1) = 0·01464\,(h^2+k^2+l^2)$;
$\sin^2\vartheta\,(\alpha_2) = 0·01470\,(h^2+k^2+l^2)$;

$CuK_\alpha = 1·539$ Å; $a = 6·353$ Å.
$CuK_{\alpha_1} = 1·537$ Å; $a = 6·352$ Å.
$CuK_{\alpha_2} = 1·541$ Å; $a = 6·354$ Å.

Dichte gef. = 11·06; daraus Atomzahl der Elementarzelle = 12·14 statt 12 für Fluoritstruktur. Dichte ber. = 10·93.

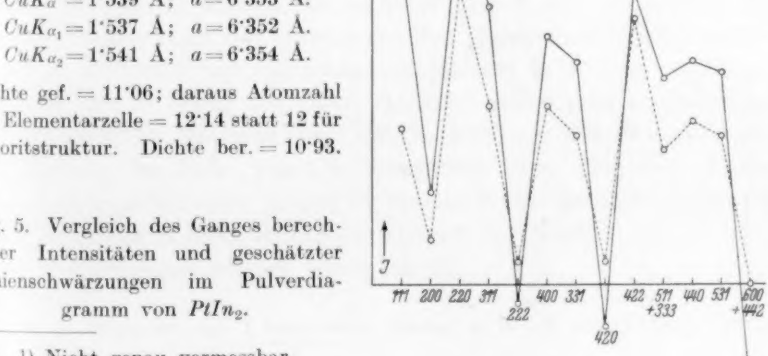


Fig. 5. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und geschätzter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von $PtIn_2$.

[1]) Nicht genau vermessbar.

Tabelle 7. Intensitäten in den Pulverdiagrammen der untersuchten Legierungen.

$h k l$	$AuGa_2$		$AuIn_2$		$PtAl_2$		$PtGa_2$		$PtIn_2$	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
111	69·3	m	87·0	m	66·5	st—m	132	m	159	m (—s)
200	1·66	sss	1·93	0	16·4	s—ss	3	ss	4	ss
220	90·4	sst	163·0	sst	41·9	sst	162	sst	296	sst
311	33·2	m	42·3	m	29·7	sst—st	60	m	75	m
222	0·38	ssss	0·31	ssss	4·46	ss	0·6	sss	0·7	sss
400	14·5	s	26·5	m—	7·03	s (—m)	26	s—m	48	m
331	13·8	s	17·4	s	12·6	st (—m)	25	m—s	31	m—s
420	0·73	sss—	0·29	0	5·75	s	1	ss	0·5	sss
422	29·2	sst—st	52·8	sst—	14·9	st	53	st	98	st
511 + 333	11·0	s (—ss)	13·0	s	10·2	st—m	20	s—m	25	s—m
440	9·85	s (—ss)	17·5	m	5·25	s—m	18	s—m	33	m (—s
531	12·9	s (—m)	14·6	s—m	12·2	st (—m)	24	m—s	27	m—s
600 + 442	0·88	sss—	0·07	0	4·01	s (—ss)	2	ss	0·2	0
620	17·1	m	28·3	st	9·70	m (—st)				
533	6·19	ss	6·24	ss	6·16	m—s				
622	0·81	sss—	0·08	0	3·49	ss				
444	5·93	ss	9·20	s—ss	3·74	ss (—s)				
711 + 551	15·0	s (—m)	12·5	s	16·4	st				
640	1·16	sss	0·14	0	4·99	m—s				
642	50·5	sst	63·8	sst	40·6	sst				
553 + 731	39·8	sst—st	22·8	st						
800			11·6	m						
733			12·4	m						

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 63. Der fünfgliedrige Ring (2. Teil, Modellversuche).

Von

A. W. Reitz.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 1. 37.)

Es werden die teils quantitativen, teils qualitativen Beobachtungen der Schwingungsformen an 17 mechanischen Modellen von Cyclopentan, Cyclopenten, Cyclopentadien und deren Abkömmlingen mitgeteilt. Frequenzberechnungen werden, soweit es möglich ist, durchgeführt und mit der Erfahrung verglichen. Es wird versucht, unter Berücksichtigung von Frequenzhöhe, Symmetrieeigenschaft und Erhaltung der Schwingungsform den Gang der Frequenzen von Modell zu Modell zu verfolgen, um auf diese Weise eine Basis für die Analyse der Schwingungsspektren ähnlich gebauter Moleküle zu schaffen. Abschließend wird darauf hingewiesen, daß die Modellversuche keinen Anhaltspunkt für ein anormales Verhalten der *C*:*C*-Bindung im ungespannten Fünfer-Ring geben.

A. Einleitung.

1. Das Ziel dieser Arbeit über den fünfgliedrigen Ring wurde schon im ersten Teil[1]) etwa folgendermaßen gekennzeichnet: Ausgehend von den üblichen Strukturformeln sollen mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen, Rechnung und Experiment am Modell jene spektralen Eigenschaften (Linienzahl, Frequenzhöhe, Polarisationszustand) abgeleitet werden, die man auf Grund jener Formeln in den Schwingungsspektren der entsprechenden Moleküle vorfinden müßte. Aus dem Vergleich mit der spektroskopischen Erfahrung ergibt sich im Falle des in bezug auf seine Struktur gesicherten Cyclopentans eine Prüfung der Methode (bzw. des Modells) auf Brauchbarkeit und Genauigkeit; im Falle von Cyclopentadien bzw. Thiophen, Furan, Pyrrol ist dann darzutun, ob und wieweit die KEKULÉsche Formulierung dieser Moleküle in ihren Konsequenzen mit der Struktur der beobachteten Schwingungsspektren vereinbar ist.

---

[1]) Im folgenden mit I bezeichnet: REITZ, A. W., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 179.

2. Der Aufbau des Moleküls ist durch die Konfiguration der Kette festgelegt; ihr entsprechen im Schwingungsspektrum die „Kettenfrequenzen". Die Untersuchung kann sich also auf das auf die Kette Bezügliche beschränken. Um die Störung durch die $C \cdot H$-Frequenzen, die die Aufgabe so sehr erschwert, zu vermeiden, bedient man sich daher eines Modells, das nur „Ring- bzw. Kettenmassen" enthält. Ein solches Vernachlässigen der Wasserstoffatome wurde schon mehrfach erfolgreich angewendet[1]). — Im Falle des nichtsubstituierten Fünfer-Ringes kommen dem „Kettenmodell" $3n-6=9$ Schwingungsformen zu, während z. B. das Modellspektrum des vollständigen *c*-Pentan deren 39 aufweist. Durch die Beschränkung auf die Molekülkette wird auch die notwendige Übersichtlichkeit der Versuche am mechanischen Modell gewährleistet, insbesondere da man, wie noch zu zeigen ist, zur Lösung der Aufgabe eines an einer größeren Zahl von Modellen gewonnenen Vergleichsmateriales bedarf. — Von den genannten neun Schwingungsformen sind $2n-3=7$ eben, d. h. in der Modellebene verlaufend; die beiden restlichen „γ-Formen" sind einer Beobachtung nicht zugänglich, wenn man am Trenkler-schen Modell[2]) arbeitet. Dies fällt insofern weniger ins Gewicht, als die γ-Frequenzen nach den bisherigen Erfahrungen von geringerem Intersse sind; sie dürften in unserem Falle wahrscheinlich tiefer liegen als die übrigen Ringfrequenzen.

Auch die im letzten Abschnitt von I angedeutete mathematische Behandlung bezieht sich ausschließlich auf die Kette, wobei die γ-Frequenzen als weniger wichtig ebenfalls beiseite gelassen wurden. Eine Berechnung des vollständigen Modells (unter Einschluß der H-Atome) würde schon im einfachsten Falle des *c*-Pentans daran scheitern, daß sich für die Schwingungstypen (I, Tabelle 13) C', D' und C'', Gleichungen vom 4. und 5. Grad ergeben, abgesehen von den unangenehmen Gleichungen 3. Grades für die Typen A_1' und C''. Noch wesentlich ungünstiger würden die Verhältnisse für den Fall eines fünfgliedrigen Ringes der Symmetrie C_{2v} (z. B. Furan, I, Tabelle 13) liegen.

3. Das Molekülspektrum enthält nun aber die Frequenzen aller Ketten- und $C \cdot H$-Schwingungen (mit Ausnahme der Raman-inaktiven!). Auf Grund der Gegenüberstellung eines einzelnen Modell-

1) Z. B.: Kohlrausch, K. W. F., Physik. Z. **37** (1936) 58 bis 79. 2) Seine Vorzüge wurden schon mehrfach hervorgehoben: Trenkler, F., Physik. Z. **36** (1935) 162, 423; **37** (1936) 338. Kohlrausch, K. W. F., Physik. Z. **37** (1936) 58.

spektrums und des entsprechenden Molekülspektrums können die Kettenfrequenzen im letzteren von den $CH-\delta$-Frequenzen nicht unterschieden werden. Selbst wenn man eine Frequenz, z. B. die Pulsation ω_1 identifizieren könnte, wäre es mit Rücksicht auf die nur rohe Wiedergabe der Molekülverhältnisse durch das Modell nicht statthaft, auf Grund der relativen Lage der Frequenzen eine Auswahl zu treffen. — Zunächst könnte man nun die CH-Frequenzen dadurch festzulegen suchen, daß man den Einfluß des Ersatzes der Wasserstoffatome durch ihr Isotop auf die Frequenzhöhe untersucht. Doch liegen die entsprechenden Deuteriumverbindungen noch nicht vor; mit ihrer Darstellung dürfte sobald nicht zu rechnen sein. So bleibt also nur die Möglichkeit, durch das Studium gewisser Einflüsse auf die Kettenfrequenzen das Ziel zu erreichen zu suchen: man variiert in systematischer und möglichst ähnlicher Weise sowohl im Molekül als auch im Modell die Konfiguration der Kette (Größe der Massen und Bindekräfte, Zahl und Stellung der Substituenten); nun verfolgt man von einem Abkömmling desselben Stammodelles (z. B. *c*-Pentan) zum anderen den Gang der Frequenzen in den Modellspektren indem man erwartet, das Charakteristische an diesem Gange bei einer vergleichenden Betrachtung in den entsprechenden Molekülspektren wiederzufinden und in dieser Art die Kettenfrequenzen identifizieren zu können.

Daraus ergibt sich, daß es auf die Sicherstellung des Frequenzganges in den Modellspektren entscheidend ankommt. Um erkennen zu können, welche Frequenzen zweier ähnlich gebauter Modelle einander entsprechen, bedient man sich neben Symmetrieeigenschaft und Frequenzhöhe vor allem der Erhaltung der Schwingungsform als Kriterium.

4. Zwei Modelle, wie die *c*-Pentan und *c*-Pentanon entsprechenden, sind mechanisch weitgehend verschiedene Systeme: in einem Falle liegen fünf Massen, fünf Einfachfedern und die Symmetrie D_{5h} vor, im zweiten Falle handelt es sich um sechs Massen, sechs Bindungen, dabei eine doppelte, und um die Symmetrie C_{2v}. Man kann daher Sinn und Berechtigung der Erwartung in Frage stellen, die Schwingungsformen des *c*-Pentanmodelles in „*c*-Pentanon" wiederzufinden. Andererseits: eine einfache „Substitution" am ebenen Modell bringt zwei neue, ebene Schwingungsformen mit sich, die in diesem Falle leicht vorauszusagen sind: eine Form mit sehr hoher Frequenz, bei der die Doppelfeder überwiegend und zwar in der Valenzrichtung beansprucht wird — „$\nu\,(C:O)$" — und eine Form mit tiefer Frequenz — „$\delta\,(C:O)$", — bei der der „Substituent" senkrecht zu seiner Bindungsfeder schwingt, während der Ring kleine Rotationsbewegungen ausführt, deren Sinn dem der Substituentenbewegung stets entgegengesetzt ist. Unter den übrigen Schwin-

gungsformen wird es eine geben, die dadurch zustande kommt, daß alle Federn gleichzeitig — wenn auch nicht im gleichen Maße — gedrückt werden, die Massen also etwa in der Richtung auf den Schwerpunkt schwingen. Man wird folgerichtig sagen, daß diese Form, die bei stetiger Verringerung des Substituentengewichtes allmählich in die Pulsationsschwingung von „c-Pentan" übergehen muß, aus dieser bei Substitution hervorgegangen und ihr daher zuzuordnen sei. Entsprechendes läßt sich aber auch für die restlichen sechs ebenen Schwingungsformen sagen (vgl. auch Fig. 3).

5. Die Festlegung des Frequenzganges auf Grund der Erhaltung der Schwingungsformen allein ist jedoch nicht immer hinreichend gesichert: es besteht nämlich nicht selten trotz sehr verschiedener Frequenzhöhe weitgehende Ähnlichkeit zwischen verschiedenen Schwingungsformen desselben Modells, insbesondere wenn deren Zahl groß ist. Man gelangt jedoch zu zwei weiteren wertvollen Kriterien auf Grund des folgenden Satzes: Aus allgemeinen Eigenschaften der Normalschwingungen folgt, daß „eine Vermehrung der Trägheit des Systems im allgemeinen mit der Verkleinerung der natürlichen Frequenz verknüpft ist, während erhöhte Elastizität eine Erhöhung der Frequenz zur Folge hat"[1]). Mit anderen Worten: Wird z. B. am Modell des c-Pentan eine Masse vergrößert, so dürfen die Frequenzen mindestens nicht zunehmen; geschieht nichts anderes am Modell, als daß z. B. im Übergang vom „c-Pentan"-Ring zum „c-Penten" eine Bindekraft verstärkt wird, so darf nach obigem Satze zumindest keine Frequenz abnehmen. — Je mehr Übergänge von einem Modellspektrum zum anderen nach diesen Gesichtspunkten überprüft werden können, um so besser begründet erscheint die schließlich getroffene Festlegung des Frequenzganges (Absatz 19 bis 22).

6. Die Besprechung der Modellversuche am ausgeglichenen Fünfer-Ring und einer Auswahl seiner Abkömmlinge und des hierbei gewonnenen Beobachtungsmateriales, das Aufsuchen des Frequenzganges und seine Sicherstellung auf Grund der angeführten Kriterien ist die Aufgabe dieses zweiten Teiles der Arbeit über den fünfgliedrigen Ring. Sie wird dadurch erleichtert, daß das Ausgangsmodell (c-Pentan) einer vollständigen, die nichtsubstituierten Fälle einer teilweisen Berechnung (Summe der Frequenzquadrate) zugänglich sind. Dadurch wird eine gesicherte Basis geschaffen. Ferner wird die Festlegung des Frequenzganges wesentlich durch die Tatsache gefördert, daß sich Konfigurationsänderungen am Modell

[1]) Lamb, H., Enzykl. Math. Wissensch. Bd. IV, 2 II, S. 224.

innerhalb viel weiterer Grenzen und daher viel systematischer durchführen lassen, als an der Molekülkette. Hingegen sind aus demselben Grunde, weshalb γ-Schwingungen am TRENKLERschen Modell nicht beobachtet werden können, die Fälle nicht ebener Substitution der Beobachtung leider nicht oder nur sehr mangelhaft zugänglich. Am unangenehmsten machte sich die schon erwähnte, gelegentliche Ähnlichkeit der Schwingungsformen desselben Modells bei der Festlegung des Frequenzganges bemerkbar; diese Ähnlichkeit geht zum Teil auf die Größe der im regelmäßigen Fünfeck auftretenden Winkel zurück. Bestehen nur geringe Unterschiede, so werden dieselben noch dadurch verwischt, daß die Schwingungsformen meist etwas verzerrt sind: es ist ja nicht möglich, im mechanischen Modell die theoretisch vorgegebene Symmetrie exakt zu verwirklichen. Dazu tritt noch der unvermeidliche Übelstand, daß das Modell beim Übergang zu einer neuen Konfiguration meistens neu zusammen gebaut werden muß, wobei sich die erwähnten Abweichungen von der geforderten Symmetrie jedesmal unkontrollierbar ändern können (vgl. Absatz 15).

B. Experimentelles.

7. Nicht nur der verwendete Modelltypus, sondern auch die Methoden für die Beobachtung der Schwingungsformen und für die Bestimmung der Modellkonstanten waren die von TRENKLER (loc. cit.) entwickelten, mit der einzigen Ausnahme, daß die Biegekraft d der Bindungsfedern nicht dynamisch sondern statisch bestimmt wurde. Und zwar wurde dabei in der von TRENKLER angegebenen Anordnung die Masse durch Anhängen eines Gewichtes mittels Seilzug senkrecht zum Stab und zur Federachse aus der Ruhelage gebracht und die Auslenkung mit dem Meßmikroskop bestimmt. Diese statische Methode liefert um etwa 50% höhere Werte für d (Tabelle 1) als die dynamische; die Verwendung ihrer Ergebnisse verkleinert die Abweichungen zwischen Frequenzberechnung und Beobachtung; z. B. bei „c-Pentan" im ungünstigsten Falle von 15 auf 9%.

8. In Tabelle 1 sind die (Modell-)Konstanten für die drei Stammodelle („c-Pentan", „c-Penten", „c-Pentadien") zusammengestellt. Als Masse m_1 ist diejenige bezeichnet, an der die Anregung erfolgte; sie fällt bei „c-Penten" und „c-Pentadien" mit derjenigen Masse zusammen, durch die die theoretisch geforderte Symmetrieachse gelegt zu denken ist. Die dadurch gegebene Symmetrievorschrift wurde durch die Anordnung der naturgemäß untereinander etwas verschiedenen Federn annähernd zu erfüllen gesucht. Ebenso wurde im Falle von „c-Pentan" in entsprechender Weise sowohl durch die Anregung als auch durch die Federnverteilung dieselbe Achse C_2 von den fünf theoretisch vorhandenen ausgezeichnet, um eine gegenseitige Störung verschiedener im Modell angelegter Symmetrien zu vermeiden. — Denkt man sich diese Achse C_2 in der Zeichenebene von oben nach unten verlaufend, dann beziehen sich die gestrichenen Symbole in Tabelle 1 auf die rechte Modellhälfte (z. B. m_2').

Tabelle 1. Die Modellkonstanten.

	Angabe in	„*c*-Pentan"	„*c*-Penten"	„*c*-Pentadien"
m_1	10^3 g	1·136	1·136	1·136
m_1^*		1·677	1·677	1·677
m_1^{**}		2·220	2·220	2·220
$m_2 = m_2'$		1·136	1·136	1·196
$m_3 = m_3'$		1·136	1·196	1·196
$s_1 = s_2 = s_3$	cm	11·2	11·2	11·2
f_{12}	$10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$	8·48	8·48	8·48
f_{12}'		8·42	8·42	8·42
f_{23}		8·58	8·58	15·70
f_{23}'		8·61	8·61	16·00
f_{33}		8·48	16·00	8·42
d_1		1·52	1·52	1·55
d_2		1·56	1·56	1·98
d_2'		1·51	1·51	1·82
d_3		1·60	1·88	1·92
d_3'		1·61	1·90	1·88

Die durch Zusatzgewichte auf das rund $1^1/_2$fache bzw. doppelte des Normalwertes (m) gebrachte Masse wird mit m^* bzw. m^{**} bezeichnet (Belastung der Spitze). Unter s sind die Seitenlängen („Atomabstände"), unter f und d die Streck- und Biegekräfte zu verstehen. Die Untersuchung einer stets verwendeten Feder (f_{12}') bei Beginn und nach Abschluß der ganzen Versuchsreihe ergab keine merklichen Veränderungen der Kraftkonstanten. Gelegentlich beobachtete Abweichungen der Frequenzwerte (bis zu 3%) bei einer späteren Wiederholung desselben Versuches dürften auf die Mängel in der Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen und auf die Ungenauigkeit des verwendeten Tachometers zurückzuführen sein.

9. Von den insgesamt dreißig untersuchten Modellen werden hier nur die an einer Auswahl von 17 Vertretern beobachteten Ergebnisse mitgeteilt. In der folgenden Übersicht (vgl. auch Fig. 3) ist das jeweilige chemische Analogon dem Modell gegenübergestellt.

a) Der ausgeglichene Fünfer-Ring

1. ohne Belastung, ohne Substitution	*c*-Pentan
2. $m_1 = m^*$	—
3. $m_1 = m^{**}$	Tetrahydrothiophen
4. einfach gebundener Substituent in m_1	—
5. doppelt gebundener Substituent in m_1	*c*-Pentan-on
6. doppelt gebundene Substituenten in m_2 und m_2'	*c*-Pentan-dion (1,3) (Bernsteinsäureanhydrid)

b) Der Fünfer-Ring mit einer Ringdoppelbindung

7. ohne Belastung, ohne Substitution	c-Penten
8. $m_1 = m^*$	—
9. $m_1 = m^{**}$	Dihydro-Thiophen
10. einfach gebundener Substituent in m_1	—
11. doppelt gebundener Substituent in m_1	c-Penten-on
12. doppelt gebundene Substituenten in m_2 und m_2'	c-Penten-Δ_1-dion 3,5 (Maleinsäureanhydrid)

c) Der Fünfer-Ring mit zwei Ringdoppelbindungen

13. ohne Belastung, ohne Substitution	c-Pentadien
14. $m_1 = m^*$	—
15. $m_1 = m^{**}$	Thiophen
16. einfach gebundener Substituent in m_1	—
17. doppelt gebundener Substituent in m_1	c-Pentadien-on

An Stelle dieser umständlichen Bezeichnungen wird in Figuren, Tabellen und Text vielfach die durchgehende Bezifferung (1 bis 17) verwendet. Die Modelle 2, 8, 14 und 4, 10, 16 sind nur zur Vervollständigung der Modellsystematik (Absatz 6) untersucht worden; für die ersten drei gibt es kein chemisches Analogon, der zweiten Reihe (4, 10 und 16) würden die entsprechenden Methylderivate gegenüberzustellen sein, doch ist die Kette dieser Moleküle nicht mehr eben. Der den Modellen 6 und 12 entsprechende Abkömmling der Gruppe c ließ sich aus technischen Gründen auch nicht im Modell herstellen.

10. Zunächst wurden sämtliche Schwingungsformen subjektiv beobachtet; das Ergebnis ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die Schwingungsrichtungen wurden vom schwingenden Modell visuell in das Modellschema übertragen, die Phasen stroboskopisch (vgl. TRENKLER, loc. cit.) festgestellt und die Amplituden bezüglich ihres Größenverhältnisses geschätzt. In der Figur sind die Wege (relativ stark vergrößert) dargestellt, die die Schwerpunkte der einzelnen Modellmassen in einem Viertel der jeweiligen Schwingungsdauer von der Ruhelage aus zurücklegen würden. — Ein Pfeil neben einer Masse bedeutet, daß die Amplitude wegen ihrer Kleinheit nicht mehr wiedergegeben, wohl aber nach Phase und ungefährer Schwingungsrichtung festgelegt werden konnte. — Symmetrische Formen sind durch ungradzahlige, antisymmetrische durch gradzahlige Indices gekennzeichnet (z. B. ω_6, ω_7). — Um die Figur nicht zu überlasten, wurde die Art der Anregung nicht eingetragen. Die mit Rücksicht auf ihre hohe Frequenz den Doppelbindungen zuzuordnenden Schwingungsformen mußten unmittelbar an den Doppelfedern angeregt werden; symmetrischen Formen mit unbewegter Masse m_1 wurde die Schwingungsenergie gleichartig in m_2 und m_2', solchen antisymmetrischen Formen in m_2 oder m_2' zugeführt. In allen anderen Fällen erfolgte die Anregung in der Richtung von C_2 bzw. senkrecht dazu an der Masse m_1. — Eine Abhängigkeit der Schwingungsformen von der Art der Anregung konnte übrigens nie beobachtet werden; ein solcher Einfluß erstreckte sich nur auf die Energieaufnahme durch das Modell und daher auf die Amplitudengröße (bei konstantem Verhältnis derselben innerhalb einer Schwingungsform).

11. Die Schwingungsformen der drei Stammkörper (1, 7, 13) wurden außerdem nach dem bekannten Verfahren (TRENKLER loc. cit.) photographisch festgehalten. Diese Aufnahmen wurden zur Wiedergabe im geeigneten Maßstabe auf die Zeichenfläche projiziert, so daß die Schwingungsrichtungen des rechten Teiles der Fig. 2 winkelgetreu nachgezeichnet werden konnten; die Amplituden wurden auf Grund der mikroskopischen Ausmessung am Film (Tabelle 3) relativ zur Fünfeckseite viermal vergrößert eingetragen. Die Phasenverhältnisse sind den Aufnahmen mit bewegtem Film entnommen (siehe auch Fig. 1). Die Anregungsrichtung ist in Fig. 2 durch gestrichelte Linien angedeutet.

C. Die einer mathematischen Behandlung zugänglichen Fälle.

a) Die Frequenzhöhen.

12. Die in Teil I mitgeteilten Formeln für den ausgeglichenen Fünfer-Ring liefern unter Verwendung der Angaben in Tabelle 1 (Absatz 8) für die Frequenzen von Modell 1 folgende, den Versuchsergebnissen zum Vergleich gegenübergestellte Werte:

Berechnet	$\omega_1 = 972$	$\omega_{2,3} = 1243$	$\omega_{4,5} = 1452$	$\omega_{6,7} = 858$
Beobachtet	990	1220	1540	940

Die Fehler bewegen sich innerhalb der üblichen Grenzen und erreichen den größten Betrag (9 %) für den niedrigsten der fünf Frequenzwerte ($\omega_{6,7}$), der in I als zu einer entarteten $C \cdot C$-Deformationsschwingung gehörig gekennzeichnet wurde.

13. Darüber hinaus lassen sich quantitative Aussagen für die Modelle 2, 3, 7 bis 9 und 13 bis 15 machen, allerdings nur in bezug auf die Summe der Frequenzquadrate der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Schwingungen, wenn man es vermeiden will, umständliche Berechnungen heranzuziehen. Diese Summen sind bekanntlich als die Gliedersummen der Hauptdiagonalen der beiden Säkulardeterminanten (I, letzter Abschnitt) gegeben. Da das Enthaltensein der „Nullfrequenzen“ auf die beiden in Rede stehenden Summen keinen Einfluß haben kann, ist es möglich, dieselben vor Elimination dieser Frequenzen aus den fünfreihigen Determinanten der Bewegungsgleichungen für die beiden Schwingungstypen A_1 und B_1 abzuleiten. Das Ergebnis gilt für jeden nichtsubstituierten Fünfer-Ring der Symmetrie C_{2v}. Setzt man für die vorliegenden Modelle $s_1 = s_2 = s_3$ und $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 2\beta$, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} \Sigma_s = \omega_1^2 + \omega_3^2 + \omega_5^2 + \omega_7^2 = {} & \frac{1}{m_1}(2f_{12}\cos^2\beta + 4\,d_1\sin^2\beta + 2\,d_2\sin^2\beta) \\ & + \frac{1}{m_2}(f_{12} + f_{23} + 2\,d_1 + 4\,d_2\sin^2\beta + d_3) \\ & + \frac{1}{m_3}(f_{23} + 2f_{33} + d_2 + d_3). \end{aligned}\right\} \quad (1\,\mathrm{a})$$

$$\left.\begin{aligned}\Sigma_{as} = \omega_3^2 + \omega_4^2 + \omega_6^2 = {} & \frac{1}{m_1}(2 f_{12} \sin^2\beta + 2 d_2 \cos^2\beta) \\ & + \frac{1}{m_2}(f_{12} + f_{23} + 4 d_2 \sin^2\beta + d_3) \\ & + \frac{1}{m_3}(f_{23} + d_2 + d_3 + 8 d_3 \sin^2\beta).\end{aligned}\right\} \quad (1\,\mathrm{b})$$

Führt man zur weiteren Vereinfachung $m_1 = m_2 = m_3 = m$, für eine Einfachbindung $f/m = a$, für eine Doppelbindung $F/m = A$ und analog $d/m = b$ und $D/m = B$ ein, dann ergibt sich aus (1a, b):

für „*c*-Pentan" ($f_{12} = f_{23} = f_{33} = f$; $d_1 = d_2 = d_3 = d$)

$$\Sigma_s = a\,(5 + 2\cos^2\beta) \qquad + b\,(5 + 10\sin^2\beta) \qquad (2\,\mathrm{a})$$

$$\Sigma_{as} = a\,(5 - 2\cos^2\beta) \qquad + b\,(5 + 10\sin^2\beta), \qquad (2\,\mathrm{b})$$

für „*c*-Penten" ($f_{12} = f_{23} = f$, $f_{33} = F$; $d_1 = d_2 = d$, $d_3 = D$)

$$\Sigma_s = a\,(3 + 2\cos^2\beta) + 2A + b\,(3 + 10\sin^2\beta) + 2B \qquad (3\,\mathrm{a})$$

$$\Sigma_{as} = a\,(5 - 2\cos^2\beta) \qquad + b\,(3 + 2\sin^2\beta) + B\,(2 + 8\sin^2\beta), \qquad (3\,\mathrm{b})$$

für „*c*-Pentadien" ($f_{12} = f_{33} = f$, $f_{23} = F$; $d_1 = d$, $d_2 = d_3 = D$)

$$\Sigma_s = a\,(3 + 2\cos^2\beta) + 2A + b\,(2 + 4\sin^2\beta) + B\,(3 + 6\sin^2\beta) \qquad (4\,\mathrm{a})$$

$$\Sigma_{as} = a\,(3 - 2\cos^2\beta) + 2A \qquad + B\,(5 + 10\sin^2\beta). \qquad (4\,\mathrm{b})$$

Aus diesen übersichtlichen Formeln läßt sich folgendes ablesen: α) die Formeln (2a) und (2b) unterscheiden sich — wie es ja sein muß — um den Betrag: $4a\cos^2\beta = n_1^2$. β) Aus dem Vergleiche der vier Koeffizienten a, A, b und B ergibt sich, daß die Größenordnung der Σ-Ausdrücke überwiegend durch die „Valenzkraftglieder", also durch a und A bestimmt wird. Es unterscheiden sich daher die Summen (2b) und (3b) nicht wesentlich; dies entspricht der in I aufgestellten Behauptung, daß die Verstärkung der Feder $f_{3,3}$ beim Übergang von „*c*-Pentan" nach „*c*-Penten" in den Frequenzhöhen der antisymmetrischen Schwingungen zufolge der Eigensymmetrie dieser Feder bezüglich C_2 nicht zum Ausdruck kommen könne. γ) Der Ausdruck $2A$ in den Summenformeln entspricht dem Auftreten einer „$\nu(C:C)$-Frequenz": Das Modellspektrum von „*c*-Penten" enthält danach eine „symmetrische", das von „*c*-Pentadien" eine symmetrische und eine antisymmetrische Frequenz um 1900.

14. Die Ausdrücke Σ_s und Σ_{as} wurden nun unter Zugrundelegung der Werte aus Tabelle 1 nach den Formeln (1a), (1b) für die Stammmodelle (1, 7, 13) ohne und mit Belastung der Spitze (m_1) berechnet und in Tabelle 2 den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Hierzu bedarf es noch keiner Festlegung des Frequenzganges, sondern nur der durch den Modellversuch gegebenen Unterscheidung zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Formen. Die Betrachtung der Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch merklich besser ist, wenn der Ring keine Doppelfedern enthält. Für Σ_s (obere Hälfte der Tabelle) sind die Fehler von der

Tabelle 2. Die Summen der Frequenzquadrate für die Stammodelle (1, 7, 13) ohne und mit Belastung der Spitze.

	c-Pentan			c-Penten			c-Pentadien		
$m_1 =$	m	m^*	m^{**}	m	m^*	m^{**}	m	m^*	m^{**}
$\omega_1^2 + \omega_3^2 + \omega_5^2 + \omega_7^2$ in 10^6 min^{-2} beobachtet	5·73	5·23	5·07	7·25	7·01	6·80	7·61	7·22	7·02
berechnet	5·34	5·03	4·87	6·45	6·14	5·97	6·43	6·11	5·94
Fehler in % der Beobachtung	− 7	− 4	− 4	− 11	− 12	− 12	− 15	− 15	− 15
$\omega_2^2 + \omega_4^2 + \omega_6^2$ in 10^6 min^{-1} beobachtet . .	4·75	3·91	3·59	4·75	3·96	3·65	6·47	5·59	5·39
berechnet . . .	4·39	4·08	3·92	4·72	4·39	4·23	5·67	5·35	5·18
Fehler in % der Beobachtung	− 7	+ 4	+ 9	− 1	+ 11	+ 16	− 12	− 4	− 4

Masse unabhängig, und nehmen mit der mittleren Bindekraft im Ringe zu; die gerechneten Werten liegen zu tief. Die Fehler in Σ_{as} zeigen einen deutlichen und jedesmal gleichartigen Gang in Abhängigkeit von der Größe der Masse m_1 (Spitze). Die gerechneten Werte liegen bei kleinem m_1 tiefer, bei großem m_1 höher als die beobachteten Werte; nur im Falle von „c-Pentadien" bleiben jene Werte stets hinter diesen zurück (vorletzte und letzte Spalte). Man sieht, daß die in α) bis γ) ausgesprochenen Erwartungen gut erfüllt sind, wovon man sich außerdem durch die Gegenüberstellung der an Modell 1, 7 und 13 beobachteten Frequenzwerte überzeugen kann (dieselben sind hierbei wieder nur nach der Symmetrieeigenschaft unterschieden und nach ihrer Höhe geordnet).

Modell		symmetrisch zu C_2				antisymmetrisch zu C_2		
1	„c-Pentan"	940	990	1220	1540	940	1220	1540
2	„c-Penten"	960	1055	1310	1870	950	1200	1550
13	„c-Pentadien"	950	1130	1260	1960	1000	1390	1880

Bezüglich der übrigen Werte vgl. man Tabelle 4.

b) Die Schwingungsformen.

15. Um das Beobachtungsmaterial an den Stammodellen (1, 7, 13) quantitativ besser zu erfassen, erfolgte die Beobachtung der Schwingungsformen, wie schon in Absatz 11 erwähnt, auch nach der objektiv photographischen Methode. Als Beispiel sind in Fig. 1 vier an „c-Pentan" gewonnene Aufnahmen wiedergegeben, und zwar von ω_1 und der entarteten Form $\omega_{2,3}$ mit stehendem, von den beiden nicht entarteten Formen ω_2 und ω_3 mit bewegtem Film.

Das Ergebnis der mikroskopischen Ausmessung der Amplituden an allen 21 Formen enthält Tabelle 3. Fig. 2 ist nach dem in Absatz 11 geschilderten Verfahren hergestellt worden. Zum Vergleich sind die im ersten Teil theoretisch abgeleiteten Schwingungsformen für „c-Pentan" nochmals in die Figur aufgenommen worden (linker Teil). Die Vergleichbarkeit von Erwartung und Beobachtung (1. und

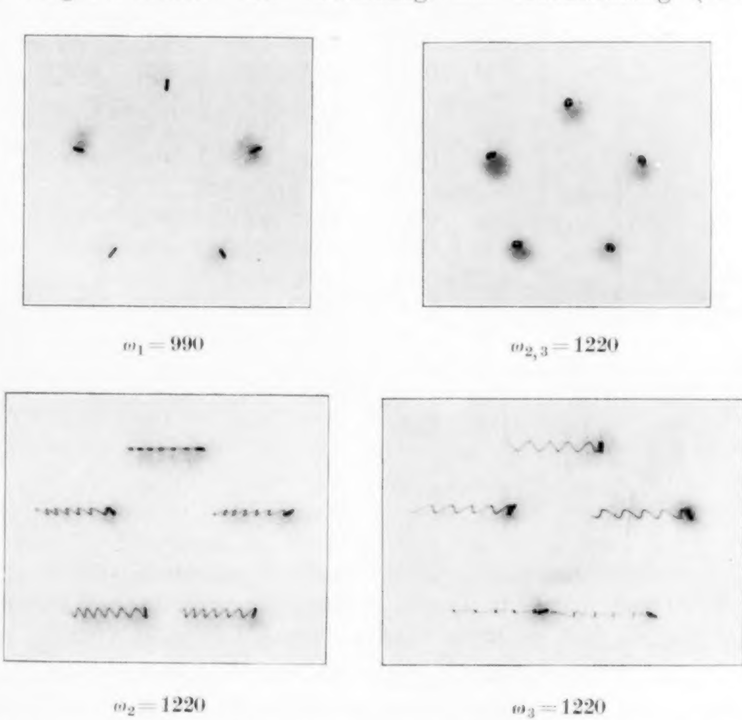


Fig. 1. Photographisch registrierte Schwingungsformen des c-Pentanmodelles.

2. Spalte) erstreckt sich in allen Fällen auf Schwingungsrichtung und Phasenverhältnisse; aber nur in jenen Fällen ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) auch auf die Amplitudenverhältnisse, in denen die Schwingungsformen durch die Symmetriebedingungen allein bestimmt sind; hier soll das Amplitudenverhältnis innerhalb jeder Form für alle fünf Massenpunkte konstant und gleich 1 sein. Nach Tabelle 3 ist dies für ω_2 bis auf den Punkt m_1, für ω_3 bis auf den Punkt m_3' gut, für ω_1 jedoch nur mäßig erfüllt. Die Ursache ist wohl in den Modellfehlern zu suchen, die auch zu jenen Verzerrungen Anlaß geben, die in

Tabelle 3. Die Amplituden der Massenpunkte der Stammkörper.

Modell		*c*-Pentan		*c*-Penten		*c*-Pentadien	
	m_1	1·46		0·81		1·88	
ω_1	m_2	1·44	1·25	2·27	2·37	0·59	0·61
	m_3	1·27	1·55	0·67	0·57	0·72	0·86
	m_1	1·03		1·25		1·51	
ω_2	m_2	1·12	1·14	1·34	1·15	1·27	1·20
	m_3	1·12	1·16	1·16	1·21	0·55	0·63
	m_1	1·57		1·36		0·16	
ω_3	m_2	1·58	1·54	1·24	1·37	0·68	0·65
	m_3	1·52	1·40	0·83	0·82	1·11	1·11
	m_1	1·36		1·15		0·51	
ω_4	m_2	1·29	1·16	1·21	1·04	0·75	0·63
	m_3	1·01	1·08	0·84	0·78	0·82	0·69
	m_1	0·82		0·33		0·54	
ω_5	m_2	1·04	0·84	0·47	0·51	0·79	0·99
	m_3	1·18	1·18	1·21	1·20	0·77	0·96
	m_1	1·31		0·90		0·93	
ω_6	m_2	1·46	1·61	0·98	0·94	0·72	0·75
	m_3	1·63	1·36	0·96	0·80	1·05	0·76
	m_1	1·80		1·26		0·26	
ω_7	m_2	1·68	1·78	0·60	0·41	1·80	1·83
	m_3	1·62	1·66	0·87	1·01	1·10	1·15

Fig. 2 an den Formen der zweiten Spalte gegenüber denen der ersten Spalte zu bemerken sind. Derartige Mängel können eine nicht unerhebliche Unsicherheit mit sich bringen: Die Schwingungsform ω_7' z. B., die durch Verdrehen um $2 \cdot 2\,\pi/p = 144^\circ$ des in Form ω_7 schwingenden Moleküls (im Sinne des Uhrzeigers) entstehen würde, unterscheidet sich nur wenig von jener Form ω_6 (beide in der 1. Spalte, Fig. 2), bei der alle Punktbewegungen orthogonal zu denen von ω_7 sind. Dieser Unterschied ist so gering, daß man bei Beobachtung am fehlerhaften Modell nicht mehr sicher entscheiden kann, ob man es in diesem Falle (2. Spalte) mit ω_6 oder mit der um 144° verdrehten Form ω_7 zu tun hat.

16. Der Wiedergabe der an „*c*-Penten“ und „*c*-Pentadien“ beobachteten Schwingungsformen in Fig. 2 liegt bereits eine „Zuordnung“ dieser Formen zu denen des Ausgangsmodells (1) zugrunde. Diese Zuordnung ergibt sich zwanglos für ω_2 bis ω_6 in beiden Fällen. Die Entscheidung für ω_1 und ω_7 folgt daraus, daß je eine der fraglichen

Formen eine Pulsationsschwingung sein soll (ω_1); sie soll also durch gleichzeitiges Drücken aller Bindungsfedern entstehen. Dann ist aber zu erwarten, daß sich die zugehörigen Frequenzen ungefähr wie die Wurzeln aus den mittleren Bindekräften verhalten, also wie $1 : \sqrt{6/5} : \sqrt{7/5} = 990 : 1090 : 1190$; es liegt daher nahe, die Frequenzen 1055 bzw. 1130 als ω_1 zu erklären (vgl. auch Fig. 5). An den Formen selbst fällt sogleich die große Ähnlichkeit der antisymmetrischen Schwingungsformen in „c-Penten" und „c-Pentan" auf (Eigensymmetrie von f_{33}!). Ferner ist die verschiedenartige Beteiligung der Masse m_1 an den Schwingungen der einzelnen Formen von Bedeutung; da m_1 in ω_3 von „c-Pentadien" fast unbewegt ist, wird eine Belastung dieser Stelle ohne Einfluß auf die Frequenzhöhe sein; ähnliches gilt wohl noch für ω_4 und ω_7 am selben Modell und für ω_1 und ω_5 in „c-Penten". Hingegen wird mit starker „Massenempfindlichkeit" (in m_1) für die Frequenzen ω_7 im Falle einer und für ω_1 im Falle zweier Doppelfedern im Ring und vielleicht für ω_2 in beiden Fällen zu rechnen sein.

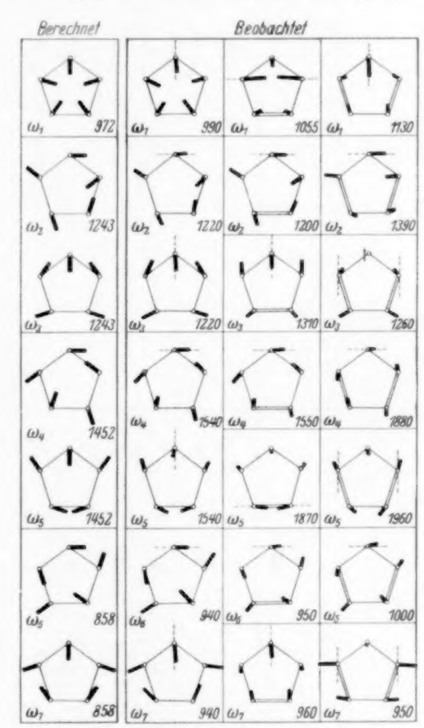


Fig. 2. Die Schwingungsformen der Stammodelle.

D. Der Gang der Frequenzen in den Modellspektren.

17. Die Festlegung des Frequenzganges (Zuordnung) ist in Fig. 3, die sämtliche beobachtete Schwingungsformen enthält und in Tabelle 4 (mit den zugehörigen Frequenzen) vorweggenommen. Beide sind nach demselben Schema angelegt. Der Gang der Frequenzen ergibt sich ziemlich zwanglos aus der Form der Schwingungen für ω_{11}, ω_8, ω_6 und ω_4. Unter Beachtung von Frequenzhöhe und möglichem Einfluß der Doppelfedern gelangt man auf diesem Wege meistens auch noch bei ω_2, ω_3 und ω_5 zum Ziel. In den übrigen Fällen

Nr.	ω	11	8	7	6	1	10	9	2	3	4	5
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												

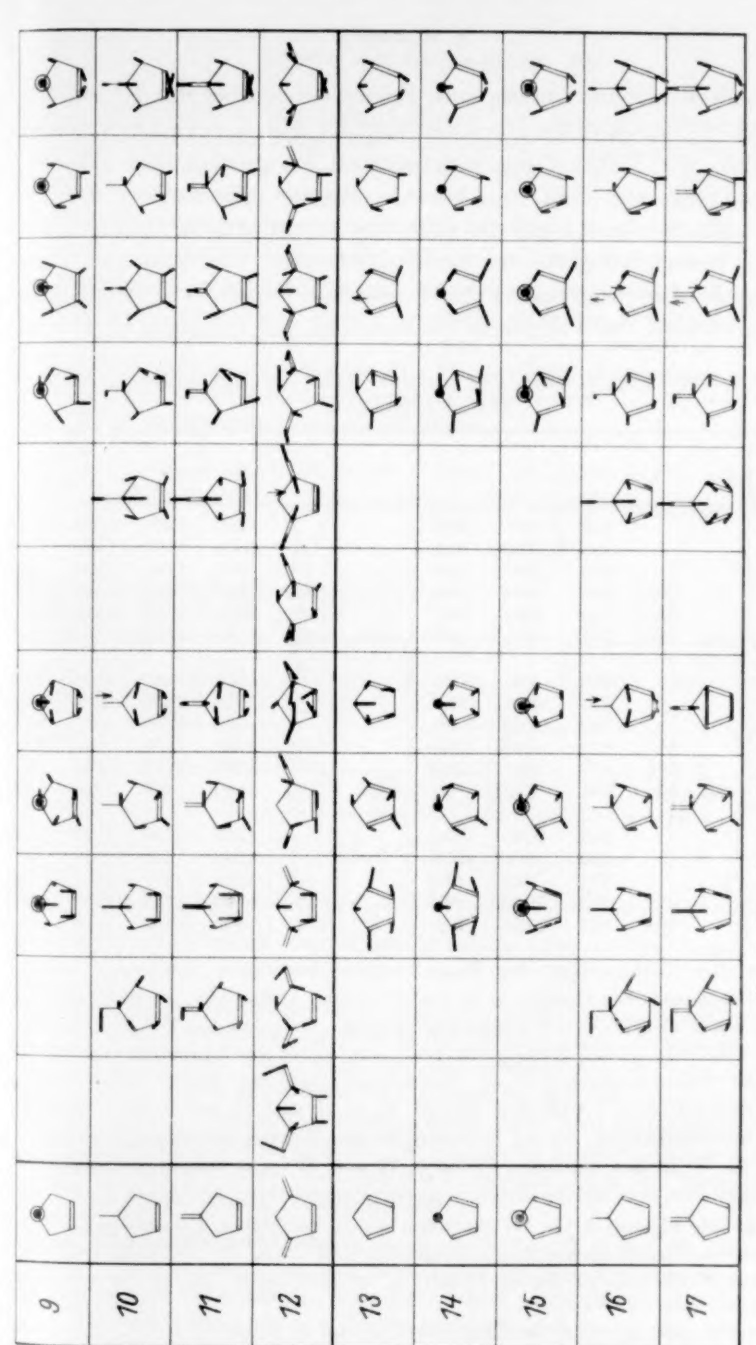


Fig. 3 Die ebenen Schwingungsformen von Fünfer-Ringen.

führt jedoch nur ein Umweg zum Erfolg, sei es über das Experiment (Absatz 18), sei es unter Heranziehung der Fig. 4, 5 und 6, an denen außerdem die Prüfung des aufgestellten Frequenzganges auf seine Vereinbarkeit mit dem in Absatz 5 zitierten allgemeinen Satz erfolgte. Mit Rücksicht auf die Fülle des zu ordnenden Materials und auf die Mannigfaltigkeit der heranzuziehenden Überlegungen, deren Grundgedanken in Absatz 1 bis 5 auseinandergesetzt wurden, kann die Darstellung des Vorgehens im einzelnen nur beispielhaft erfolgen.

Tabelle 4. Die Frequenzen der ebenen Schwingungsformen von Fünfer-Ringen.

Modell Nr.	ω_{11}	ω_8	ω_7	ω_6	ω_1	ω_{10}	ω_9	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5
1			940	940	990			1220	1220	1540	1540
2			850	930	965			1030	1150	1410	1500
3			790	930	960			905	1140	1380	1490
4		580	680	940	960		1330	1250	1110	1590	1590
5		610	740	940	960		1820	1300	1140	1640	1470
6	505	710	980 !	835	680 !	1840	1900	1100	1310	1590	1500
7			960	950	1055			1200	1310	1550	1870
8			870	940	1055			1030	1280	1420	1870
9			790	940	1055			910	1250	1390	1870
10		580	690	960	1050		1470	1260	1150	1610	1920
11		620	770	960	1050		1780	1290	1210	1650	1940
12	500	690	990 !	840	720 !	1850	1750	1100	1490	1610	1990
13			950	1000	1130			1390	1260	1880	1960
14			950	950	1000			1090	1260	1870	1930
15			875	920	950			1020	1260	1870	1930
16		585	710	1000	960		1420	1490	1260	1880	1960
17		635	805	1000	960		1740	1570	1260	1880	2010

18. Zur Entscheidung der Frage, welche der beiden höchsten symmetrischen Frequenzen der Modelle 4, 11 und 17 als ω_5 bzw. als ω_9 zu bezeichnen ist, mußte das Experiment herangezogen werden: während die Ringfrequenz (ω_5) durch eine Vergrößerung der Substituentenmasse kaum eine Lagenänderung erfährt, wird die Valenzfrequenz (ω_9) der Substituentenbindung durch diesen Einfluß stark herabgedrückt. Außerdem spricht ω_9 in 11 und 17 bei direkter Anregung der Substituentenfeder, ω_5 bei Anregung an den Ringdoppelbindungen wesentlich besser an. — In den ähnlichen Fällen 5, 11 und 16 ist es selbstverständlich, daß die höhere Frequenz auf die Beteiligung der Doppelfeder zurückgeführt wurde.

19. Die Figuren 4 bis 6[1]) enthalten die beobachteten Modellspektren in Gruppen zu dreien, derart zusammengefaßt, daß daran die Prüfung auf Grund des nach Lamb zitierten Satzes (Absatz 5) erfolgen kann. Da hierbei die Ände-

[1]) Die zufällig entarteten Frequenzen ω_4 und ω_5 in Modell 4 und ω_6, ω_7 in 14, wurden der Deutlichkeit halber in den Spektren auseinandergerückt.

rung der Frequenzhöhe in Abhängigkeit von einer Änderung entweder nur der „Trägheit“ oder nur der „Elastizität“ des Systems zu prüfen ist, kann der Vergleich der Spektren in Fig. 5 nur zwischen der ersten und zweiten, bzw. ersten und dritten Zeile jeder Gruppe erfolgen (z. B. 3 → 9 und 3 → 15). Aus demselben Grunde ist in Fig. 6 immer nur die zweite mit der dritten Zeile (z. B. 4 → 5) vergleichbar, während in Fig. 4 alle Übergänge der Art 1 → 2 → 3 betrachtet werden können.

Fig. 4 zeigt in keinem Falle ein regelwidriges Verhalten der Frequenzen; auch findet man die in Absatz 16 ausgesprochenen Erwartungen weitgehend erfüllt: gegen Belastung unempfindlich sind ω_1 und ω_5 in der zweiten, ω_3 und ω_4 in der dritten Gruppe, ω_7 im Übergang 13 → 14, aber merkwürdigerweise auch ω_6 in der ersten und zweiten Gruppe. Weitaus am stärksten wird ω_2 in allen drei Fällen durch die Massenzunahme in m_1 herabgedrückt.

Fig. 4. Der Einfluß einer Belastung auf die Lage der Frequenzen.

Fig. 5 zeigt den Einfluß der Einführung von Doppelbindungen in den Ring. Wenn hier gewisse Frequenzen, z. B. in Modell 13 tiefer liegen, als in 7, so ist dies vielleicht überraschend, jedoch nach dem oben gesagten kein Widerspruch gegen den mehrfach zitierten allgemeinen Satz, solange sie nur höher liegen als — für dies Beispiel — in 1. Innerhalb der Fehlergrenzen liegen wohl die folgenden Widersprüche: ω_8 und ω_1 in 3 → 15, ω_8 in 6 → 12. Unerwartet ist das Verhalten von ω_9 in 5 → 11 → 17 (ebenso 6 → 12); doch ist die Zuordnung durch die vorerwähnten Belastungsversuche (Absatz 18) sichergestellt.

20. Eine Sonderstellung nehmen die Modelle 6 und 12 ein; die Zuordnung ergibt sich jedoch zwanglos aus der Betrachtung der Schwingungsformen und in Anlehnung an Modell 5 und 11. Zum Unterschied gegen alle übrigen Fälle liegt hier ω_1 wesentlich tiefer als ω_7; die Zuordnung beider Frequenzen stützt sich auf die Schwingungsform und auf einige hier nicht mitgeteilte Beobachtungen an mehrfach substituierten Abkömmlingen der Modelle 7 und 13 (Absatz 9).

21. Die Behandlung der Frequenzen ω_1 und ω_7 bereitet infolge der benachbarten Lage und der Verwandtschaft der zugehörigen Formen dauernd die größten Schwierigkeiten. Als Beispiel sei die Zuordnung dieser Frequenzen in Modell 15 herausgegriffen. Aus dem Übergang 13 → 14 → 15 (Fig. 4) könnte man nämlich auf Lagenkonstanz von ω_7 und Absinken von ω_1 bis auf einen Wert unter ω_7 schließen. Betrachtet man aber den Übergang 13 → 16 → 17 (Fig. 6), so kann hier ω_7

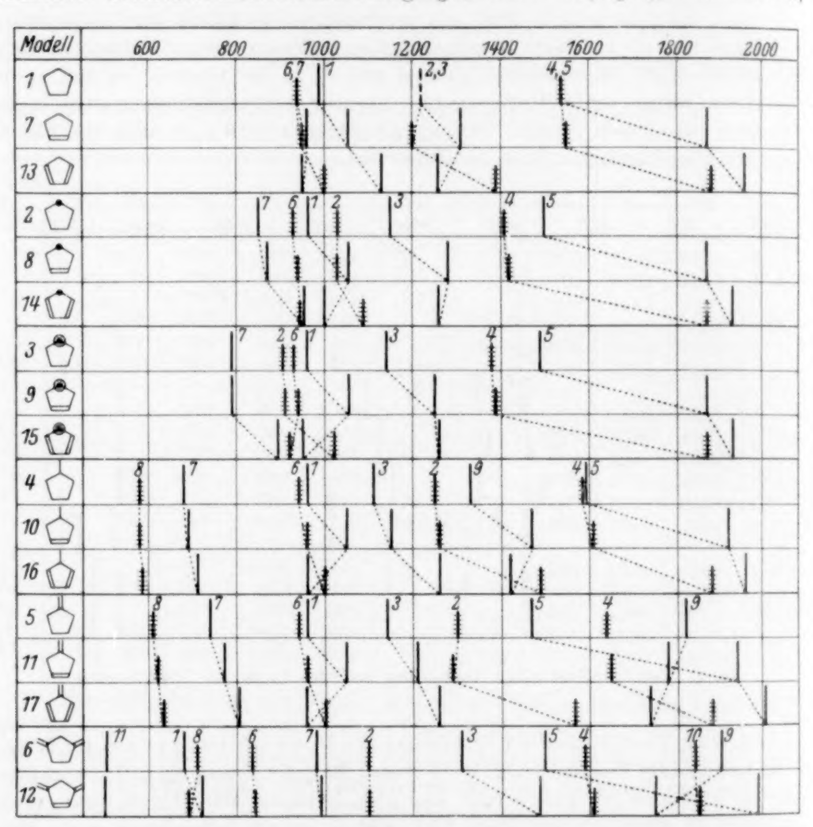


Fig. 5. Die spektralen Übergänge bei Einführung der Doppelbindungen in den Ring.

nicht lagenkonstant angenommen werden; es stünde dies in Widerspruch mit den in den oberen zwei Gruppen typischen Verhalten von ω_7 und außerdem würde ω_1 zu einem ganz unwahrscheinlichen Gang gezwungen. Somit ist ω_7 in Spektrum 17 festgelegt; die gleiche Schwingungsform wie ω_7 in 17 hat aber nach Fig. 3 bei Modell 15 die Frequenz 895 und nicht 950; daher ist jene Frequenz mit ω_7 zu identifizieren.

22. Die eben verwendete Fig. 6 zeigt die Wirkung einer Substitution in m_1 und der Verstärkung ihrer Bindung. Es fällt sogleich die Lagenkonstanz von ω_1 in 7 → 10 → 11, von ω_3 und ω_4 in 13 → 16 → 17 und wiederum auffallenderweise von ω_6 in allen drei Gruppen auf. Ungeklärt bleibt das Absinken von ω_5 in 4 → 5.

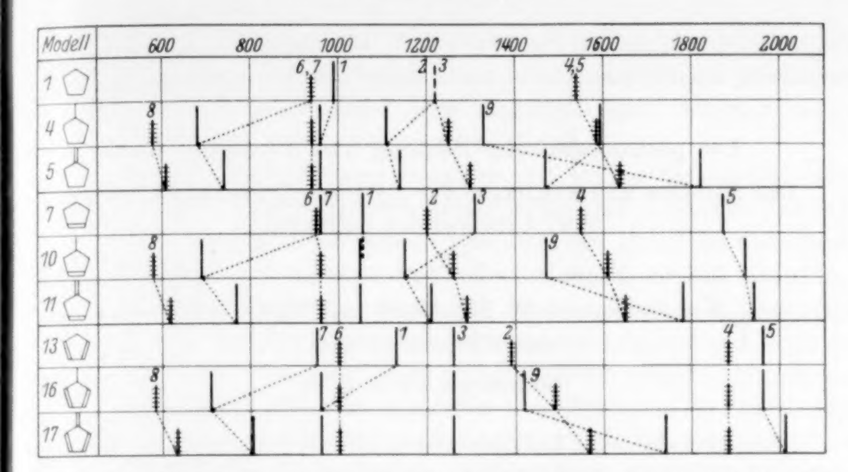


Fig. 6. Der Einfluß eines in m_1 einfach bzw. doppelt gebundenen Substituenten.

E. Schlußbemerkung.

23. Es sind zum Teil recht eigenartige und unvermutete Ergebnisse, zu denen die vorliegenden Untersuchungen an mechanischen Fünfer-Ringmodellen geführt haben. Immerhin scheinen sie gesichert genug zu sein, um als verläßliche Basis für den Vergleich mit den Schwingungsspektren ähnlich gebauter Moleküle dienen zu können. Der Erfolg dieses Vergleiches wird allerdings noch wesentlich davon abhängen, wie vollständig Linienzahl und Polarisationsgrad des Molekülspektrums ermittelt und wie weitgehend der Bau dieser Moleküle variiert werden kann.

Eine Feststellung kann jetzt schon gemacht werden: Bekanntlich verschwindet beim Übergang von *c*-Penten zu *c*-Pentadien (bzw. Pyrrol, Furan, Thiophen) die für die $C:C$-Bindung charakteristische Linie im Frequenzgebiet um 1600; dafür tritt eine auffallend starke Linie bei 1500 (bzw. 1460 bis 1500) auf. Nach dem Modellversuch ist eine solche Erniedrigung der Doppelbindungsfrequenz nicht zu erklären. Daraus folgt, daß diese Substanzen entweder keine Doppelbindung besitzen, oder Ursachen (Ringspannung?)[1]) für die Erniedrigung maßgebend sind, die bei der modellmäßigen Behandlung bisher nicht erfaßt wurden.

[1]) Kohlrausch, K. W. F. und Seka, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 729.

Die photochemische Bildung von Phosgen. IX[1]).

Das Anlaufen und Abklingen der Kettenreaktion nach Einsetzen bzw. Aufhören der Belichtung.

Von

Max Bodenstein, W. Brenschede und **H.-J. Schumacher.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 37.)

Eine photochemische Kettenreaktion beginnt nach Einsetzen der Belichtung nicht sofort mit voller Geschwindigkeit, sondern braucht zum Anlaufen eine gewisse kurze Zeit. Nach Aufhören der Belichtung sinkt die Geschwindigkeit nicht sofort auf 0, sondern klingt allmählich ab. Durch eine besondere Methode der unterbrochenen Belichtung gelang es bei der photochemischen Phosgenbildung, das Abklingen der Reaktion zu messen. Die Belichtungszeiten wurden konstant gehalten und betrugen 0·18 sec, während die zwischen den Belichtungen liegenden Dunkelzeiten von 0·18 bis 1·98 sec von Versuch zu Versuch variiert werden konnten. Das Abklingen der Reaktion läßt sich bis zu 2 sec nach Ende der Belichtung verfolgen. Die auf Grund des bekannten Reaktionsschemas der Phosgenbildung berechnete Anlauf- und Abklingungsfunktion liefert gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Dabei konnten einige wichtige Zahlenwerte für die Konstanten der Teilreaktionen ermittelt werden. — Werden für die Phosgenbildung Gase benutzt, die nicht völlig O_2-frei sind, so sind die „Nachwirkungen" etwa fünfmal so groß und erstrecken sich über einen Bereich von etwa 25 sec. Dies wird im Zusammenhang mit der Tatsache, daß geringe Mengen O_2 auf die (stationäre) photochemische Phosgenbildung zwar hemmend wirken, aber das Gleichgewicht: $CO + Cl = COCl$ nicht stören, durch die Annahme eines O_2-haltigen aktiven Zwischenproduktes gedeutet. Dieses hat eine beträchtlich längere Lebensdauer als $COCl$ und Cl. — Auch die chlorsensibilisierte CO_2-Bildung aus CO und O_2 zeigt Nachwirkungen von derselben Größe wie die Phosgenbildung mit Spuren O_2.

Die Frage nach dem Anlaufen und Abklingen einer photochemischen Kettenreaktion bei Einsetzen bzw. Aufhören der Belichtung war bisher Gegenstand nur weniger Untersuchungen. In einer ausführlichen Abhandlung fanden Weigert und Kellermann[2]) bei der Chlorknallgasreaktion unter Anwendung der Töplerschen Schlierenmethode unter anderem, daß bis etwa $^1/_{100}$ sec nach Be-

[1]) Frühere Abhandlungen zitiert in VIII, Z. physik. Chem. (B) **28** (1936) 81.
[2]) Weigert und Kellermann, Z. physik. Chem. **107** (1923) 1.

lichtung des Gasgemisches durch einen elektrischen Funken die Sekundärreaktion sich in Gestalt einer zunehmend stärker werdenden Schliere bemerkbar machte. Den Bruchteil einer Sekunde später war diese Schliere bereits wieder verschwunden.

Weitere Untersuchungen stammen von ICHIKAWA[1]) und KOKOTSCHASCHWILI[2]). Beide Autoren behandelten das Anlaufen und Abklingen der Ketten bei derselben Reaktion mit Hilfe eines empfindlichen Membranmanometers, dessen Durchbiegung sie auf einem laufenden Film registrierten. ICHIKAWA fand, daß etwa $^1/_{12}$ sec nach Aufhören der Belichtung die Reaktionsgeschwindigkeit auf 50% gesunken war. Für denselben Effekt gibt KOKOTSCHASCHWILI $^1/_{100}$ sec an.

Zwei weitere Arbeiten stammen von BRIERS, CHAPMANN und WALTERS[3]) und von BRIERS und CHAPMANN[4]). Sie versuchten, die mittlere Lebensdauer des bei der untersuchten Reaktion auftretenden aktiven Zwischenproduktes zu bestimmen. In der zweiten Abhandlung z. B. belichten sie ein Gemisch von H_2 und Br_2 intermittierend mit Hilfe einer schnell rotierenden mit Ausschnitten versehenen Scheibe. Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der absorbierten Lichtenergie wächst, ändert sich dieselbe mit der Drehzahl der Scheibe. Sie wächst von einem konstanten Anfangswert bei genügend langsamer Rotation bis zu einem konstanten Endwert bei genügend schneller Rotation. Letztere muß so schnell sein, daß die Zeiten zwischen den Belichtungen klein sind im Vergleich zur mittleren Lebensdauer des aktiven Zwischenproduktes. Unter Annahme verschiedener Vereinfachungen gelangten sie durch mathematische Analyse ihrer Ergebnisse zu einer mittleren Lebensdauer des postulierten, aktiven Zwischenproduktes von 0·063 sec. Diese Größe ist jedoch von der Intensität des absorbierten Lichtes abhängig.

Die in den erwähnten Arbeiten gewonnenen Ergebnisse über das Anlaufen und Abklingen photochemischer Kettenreaktionen sind indessen mehr qualitativer Natur. Für genauere kinetische Rechnungen sind sie nicht geeignet.

Dies liegt bei den Arbeiten über Chlorknallgas einmal an der Art der Methode, die nur rohe Werte liefert, ferner aber auch in der Tat-

[1]) ICHIKAWA, Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 299. [2]) KOKOTSCHASCHWILI, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 431. [3]) BRIERS, CHAPMANN und WALTERS, J. chem. Soc. London **1926**, 564. [4]) BRIERS und CHAPMANN, J. chem. Soc. London **1928**, 1802.

sache begründet, daß die Kettenlänge dieser Reaktionen außerordentlich stark von der Reinheit der Gase abhängt. Die an der Bromwasserstoffreaktion ermittelten Werte lassen sich andererseits ohne Kenntnis der Intensität des absorbierten Lichtes nicht auswerten.

In der vorliegenden Arbeit wird das Abklingen der Ketten nach Verdunkeln untersucht, und zwar bei der photochemischen Phosgenbildung aus CO und Cl_2. Das angewandte Verfahren ermöglichte es, diese photochemische Nachwirkung in ihrem ganzen Verlauf zu verfolgen und quantitativ auszuwerten.

Die Methode.

Das Reaktionsgefäß mit dem darin enthaltenen Gemisch $CO + Cl_2$ wurde intermittierend belichtet, und zwar so, daß die Belichtungszeit stets 0·18 sec betrug, während die zwischen den Belichtungen liegenden Dunkelheitsperioden zwischen 0·18 und 1·98 sec von Versuch zu Versuch variiert werden konnten. Die Versuche wurden bei derselben Temperatur, $10{\cdot}4 \pm 0{\cdot}3^\circ$ C, derselben Lichtintensität und demselben Chlor- und Kohlenoxyddrucken, $300 \pm 2{\cdot}5$ bzw. 195 ± 3 mm Hg, ausgeführt. Da die Reaktion unter Abnahme der Molzahl verläuft, konnte sie manometrisch verfolgt werden. Es wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. Umsatz dividiert durch die Belichtungszeit, von Punkt zu Punkt bestimmt. Bei den unterbrochenen Belichtungen galt als die Belichtungszeit die Summe der ganzen Zahl von Belichtungen, deren jede 0·18 sec betrug. Es ergaben sich so Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit bei unterbrochener Belichtung, die je nach Länge der Dunkelzeiten bis zu etwa 50% größer waren als die bei ununterbrochener Belichtung erhaltenen.

Die Apparatur.

Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie die in den vorhergehenden Arbeiten über die photochemische Phosgenbildung benutzte. Als Reaktionsgefäß diente ein zylindrisches Quarzglasgefäß (Länge 70 mm, Durchmesser 60 mm) mit planen Stirnwänden. Es befand sich in einem mit fließendem Wasser durchströmten Blechkasten.

Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe, die in end-on-Stellung brannte. Ihr Licht wurde unter Benutzung zweier Kondensorlinsen fokussiert und wieder parallel gemacht. Es durchdrang das Reak-

tionsgefäß in seiner vollen Breite. Es wurde mit der Wellenlänge $\lambda = 4358$ Å gearbeitet, die durch folgende Filter ausgesondert wurde:

1. 5 cm Schicht $NiSO_4$-Lösung $^1/_{10}$ molar.
2. Filterglas BG 12, 1 mm (Schott & Gen., Jena).
3. Filterglas GG 3, 2 mm (Schott & Gen., Jena).

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und bei tiefer Temperatur im Hochvakuum unter ständigem Pumpen dreimal fraktioniert. Es wurde in einem Kohlensäure—Alkohol-Bad gekühlt aufbewahrt. Das Kohlenoxyd wurde in der üblichen Weise aus Ameisensäure in konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, zur Entfernung des Sauerstoffes über metallisches Kupfer bei 400° geleitet, durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure geschickt und in einem Glasballon aufbewahrt.

Zum Unterbrechen des Lichtes diente ein rotierendes Rad, dessen Kranz mit Sektoren von je $^1/_6$ des Kreisumfanges versehen werden konnte. Das Rad wurde über ein Zahnradvorgelege mit einem Synchronmotor angetrieben. Es war so angebracht, daß die Sektoren den Strahlengang unterbrechen konnten. Eine Umdrehung dauerte genau 1·08 sec. War der Kranz mit drei Sektoren im Wechsel mit drei Leerstellen besetzt, so folgte einer Lichtzeit von 0·18 sec stets eine Dunkelzeit von 0·18 sec. Mit zweimal je zwei Sektoren ließ sich eine Dunkelzeit von 0·36 sec erreichen, mit fünf eine von 0·90 sec. Um längere Dunkelzeiten zu erhalten, wurde noch eine zweite mit Ausschnitten versehene Scheibe von kleinerem Durchmesser so angebracht, daß sie den Strahlengang unmittelbar hinter der Stelle unterbrechen konnte, an der die Sektoren den Strahlengang trafen. Diese Scheibe hatte an ihrer Peripherie zwölf Ausschnitte. Die „stehengebliebenen“ Teile zwischen den Ausschnitten hatten die gleiche Breite wie diese. Jeder dieser Ausschnitte konnte nach Belieben durch ein kleines Kläppchen zugedeckt werden. Ihre Drehung erfolgte durch einen besonderen Mechanismus, und zwar bei jeder Umdrehung des Rades ruckweise um $^1/_{24}$ ihres Umfanges. Diese Einrichtung erlaubte es, Dunkelzeiten bis zu 25·02 sec einzustellen.

Die Versuche.

Im folgenden ist eine endgültige Versuchsreihe wiedergegeben, die aus zehn Einzelversuchen besteht. Es bedeuten:

Δt die tatsächliche Belichtungszeit, bzw. die Summe der einzelnen Belichtungen in Minuten,

$\overline{Cl_2}$ bzw. $\overline{CO}$ die über die betreffenden Intervalle gemittelten Cl_2-bzw. CO-Drucke in Millimeter Hg bei Versuchstemperatur,

$\Delta p/\Delta t$ die Druckabnahmen in den Intervallen, dividiert durch die Belichtungszeit,

k_p bzw. k'_p sind erhalten aus der Beziehung:

$$k_p = \frac{-\Delta p/\Delta t}{[Cl_2]^{3/2}[CO]^{1/2}},$$

unter k'_p sind diese Werte bei intermittierender, unter k_p dieselben bei kontinuierlicher Belichtung aufgeführt[1]).

Versuch 1. Lichtzeit 0·18 sec; Dunkelzeit 0·18 sec.

Δt	Cl_2	CO	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$	
1·000	291·4	183·3	20·0		2·98	Nachwirkung: $\gamma = 25{\cdot}9\%$
0·524	275·7	167·6	21·6	3·64		
0·500	266·0	157·9	16·4		3·01	
0·694	255·2	147·1	19·2	3·89		
0·759	242·1	134·0	17·0	3·90		
0·916	230·1	122·0	12·1		3·13	
0·821	219·1	111·0	13·3	3·89		
0·903	208·2	100·1	12·1	4·03		
1·333	197·0	88·9	8·63		3·32	
1·172	185·9	77·8	9·13	4·38		
1·410	175·0	66·9	7·95	4·21		
2·085	163·8	55·7	5·32		3·41	
2·060	152·9	44·8	5·19	4·09		
2·680	142·0	33·9	4·14	4·19		
4·500	131·3	23·2	2·29		3·17	
5·820	121·1	13·0	1·76	3·67		
			Mittel:	3·99	3·17	

Versuch 2. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 0·18 sec.

$k'_p \cdot 10^4$: 4·09 4·12 4·21 4.35 4·34 4·01 3·47
$k_p \cdot 10^4$: 3·12 3·24 3·29 3·30 2·50
Mittel: 4·08 bzw. 3·09.

Versuch 3. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 0·18 sec.

$k'_p \cdot 10^4$: 4·02 4·09 4·18 4·17 4·24 4·37 4·35 4·40 4·04
$k_p \cdot 10^4$: 2·97 3·05 3·15 3·38 3·40 3·19
Mittel: 4·20 bzw. 3·24.

Nachwirkung Versuch 2: $\gamma = 32{\cdot}0\%$, Versuch 3: $\gamma = 29{\cdot}4\%$.

---

[1]) Es sei darauf hingewiesen, daß k'_p keine „Reaktionskonstante“ im üblichen Sinne ist. Es dient, dem k_p gegenübergestellt, lediglich zum Vergleich zwischen den bei unterbrochener bzw. ununterbrochener Belichtung erzielten Umsätzen.

Versuch 4. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 0·36 sec, $T = 10·5°$.

Δt	$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$
0·500	295·3	187·4	22·8		3·28
0·337	284·7	176·8	28·8	4·51	
0·584	274·2	166·3	19·4		3·31
0·386	263·2	155·3	25·4	4·80	
0·497	253·3	145·4	22·3	4·61	
0·750	241·9	134·0	15·6		3·69
0·505	231·4	123·5	18·4	4·71	
0·584	221·8	113·9	16·9	4·82	
0·834	212·2	104·3	11·2		3·54
0·800	201·9	94·0	14·3	5·13	
0·859	191·0	83·1	12·1	5·04	
1·500	180·0	72·1	7·67		3·74
1·130	169·3	61·4	8·79	5·10	
1·407	158·9	51·0	7·83	5·48	
2·500	148·0	40·1	4·32		3·79
2·050	137·7	29·8	4·73	5·38	
4·500	127·8	19·9	2·27		3·54
			Mittel:	4·96	3·56

Nachwirkung: $\gamma = 39·3\%$

Versuch 5. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 0·36 sec.

$k'_p \cdot 10^4$: 4·28 4·26 4·19 4·30 4·43 4·41 4·73 4·79 4·90 4·98 5·06

$k_p \cdot 10^4$: 3·09 3·10 3·29 3·32 3·50 3·58 3·35

Mittel: 4·57 bzw. 3·32.

Versuch 6. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 0·36 sec.

$k'_p \cdot 10^4$: 3·79 3·96 3·56 4·34 4·25 4·49 4·47 4·43 4·58 3·93

$k_p \cdot 10^4$: 2·74 2·86 3·03 3·14 3·30 3·00

Mittel: 4·18 bzw. 3·01.

Nachwirkung Versuch 5: $\gamma = 37·9\%$, Versuch 6: $\gamma = 38·9\%$.

Versuch 7. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 0·90 sec, $T = 10·0°$.

Δt	$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$
0·666	279·5	170·9	17·9		2·93
0·417	268·8	160·2	23·0	4·13	
0·446	259·3	150·7	21·1	4·13	
0·834	248·8	140·2	13·9		3·01
0·556	238·1	129·5	17·7	4·23	
0·597	228·2	119·6	16·8	4·45	
1·333	216·4	107·8	10·1		3·05
0·738	204·9	96·3	13·0	4·53	
0·867	194·9	86·3	11·9	4·70	
1·750	183·7	75·1	6·91		3·22
1·114	172·8	64·2	8·78	4·81	
1·378	162·6	54·0	7·80	5·12	
2·500	152·4	43·8	3·92		3·15
1·744	143·1	34·5	5·04	5·01	
3·756	134·2	25·6	2·40		3·04
3·360	125·2	16·6	2·68	4·70	
			Mittel:	4·58	3·07

Nachwirkung: $\gamma = 49·2\%$

Versuch 8. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 0·90 sec.

$k'_p \cdot 10^4$: 4·26 4·28 4·41 4·52 4·66 4·96 4·99 5·19 4·97 4·78

$k_p \cdot 10^4$: 2·94 3·16 3·29 3·28 3·27 3·19

Mittel: 4·70 bzw. 3·19.

Nachwirkung Versuch 8: $\gamma = 47·3\%$.

Versuch 9. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 1·98 sec, $T = 10·3°$

Δt	Cl_2	CO	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$
1·000	291·3	182·4	19·4		2·88
0·431	276·1	167·2	25·5	4·29	
0·917	263·6	154·7	15·6		2·94
0·507	251·1	142·2	20·5	4·32	
0·610	240·2	131·3	18·6	4·36	
0·917	229·4	120·5	11·4		2·99
0·746	218·5	109·6	15·3	4·35	
0·849	207·0	98·1	13·6	4·58	
1·333	196·0	87·1	7·87		3·07
0·994	185·6	76·7	10·5	4·75	
1·282	174·4	65·5	9·28	4·98	
3·170	161·4	52·5	4·49		3·03
1·958	148·2	39·3	6·20	5·46	
4·500	136·4	27·5	2·56		3·04
			Mittel:	4·63	2·99

Nachwirkung: $\gamma = 54·8\%$

Versuch 10. Lichtzeit 0·18 sec, Dunkelzeit 1·98 sec.

$k'_p \cdot 10^4$: 4·47 4·62 4·69 4·77 4·79 4·97 5·21 5·32 4·96

$k_p \cdot 10^4$: 2·95 3·02 3·12 3·26 3·12 3·02

Mittel: 4·86 bzw. 3·08.

Nachwirkung Versuch 10: $\gamma = 58·1\%$.

Eine Übersicht über die Versuche zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Dunkelzeit	Konstante k_p	γ Prozent Nachwirkungen	γ Mittelwert
1		3·17	25·9	
2	0·18	3·09	32·0	29·1
3		3·24	29·4	
4		3·56	39·3	
5	0·36	3·32	37·9	38·7
6		3·01	38·9	
7	0·90	3·07	49·2	48·2
8		3·19	47·3	
9	1·98	2·99	54·8	56·4
10		3·08	58·1	
	Mittelwert:	3·17		

Die Deutung der Versuchsergebnisse.

Die Tatsache, daß bei dieser Art der unterbrochenen Belichtung die Konstanten k'_p bis über 50% größer sind als die k_p, und mit wachsenden Dunkelzeiten diese Differenzen zunehmen, läßt sich leicht an folgendem Kurvenbild erläutern (Fig. 1). Die Kurven entsprechen den hier gegebenen Verhältnissen und sind nach einem weiter unten dargelegten Verfahren ermittelt worden.

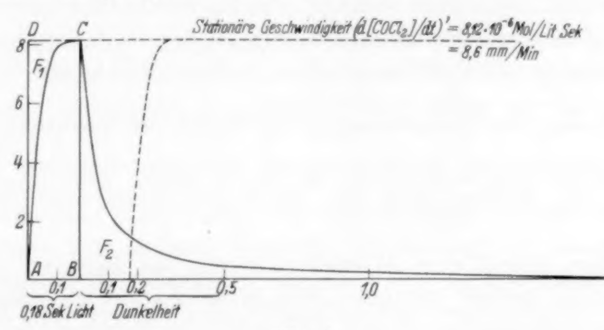


Fig. 1.

Zu Beginn der Belichtung steigt die Phosgenbildungsgeschwindigkeit äußerst schnell an und erreicht den stationären Wert

$$(d[COCl_2]/dt)'$$

praktisch vor Ende der Belichtung. Nach Verdunkeln sinkt die Geschwindigkeit anfangs schnell, später immer langsamer ab, bis, je nach Länge der Dunkelzeit, früher oder später die neue Belichtung einsetzt (punktierte Kurve). Die Differenz der beiden Flächen F_2 und F_1, dividiert durch den Inhalt der Fläche $ABCD$ gibt dann die prozentuale Nachwirkung γ, wie sie in Tabelle 1 verzeichnet ist. Die Fläche $ABCD$ ist ein Maß für die bei längerer kontinuierlicher Belichtung in 0·18 sec gebildeten Phosgenmenge, während die Differenz $F_2 - F_1$ hier den in einer Periode (0·18 sec + Dunkelzeit) entstandenen Mehrbetrag an Phosgen darstellt. Dabei ist die Fläche F_2 entsprechend der verschiedenen Längen der Dunkelzeiten verschieden weit nach rechts zu zählen. Es sei betont, daß die Länge der Belichtungszeit von 0·18 sec so reichlich bemessen ist, daß nach Ablauf dieser Zeit die Phosgenbildungsgeschwindigkeit ihren stationären Wert fast völlig erreicht hat[1]). Bei Anwendung der kürzesten Dunkel-

[1]) Aus den aus früheren Versuchen über die Phosgenbildung errechneten Daten dauert das Anlaufen praktisch etwa 0·15 sec. Siehe auch Fig. 1.

zeit von 0·18 sec ist andererseits die Geschwindigkeit bis dahin auf einen so geringen Wert gesunken, daß bei nun folgender Lichtzeit das Anlaufen der Reaktionsgeschwindigkeit praktisch so erfolgt, als wenn es von dem Wert 0 ausginge. Jedenfalls wird die durch den ansteigenden Kurvenast eingschlossene Fläche F_1 dadurch nur unwesentlich verringert.

Daß die Fläche F_2 hier stets größer ist als die Fläche F_1, läßt sich leicht einsehen, wenn man bedenkt, daß die mittlere Lichtintensität J bei intermittierender Belichtung kleiner ist als bei dauernder und die Geschwindigkeit der photochemischen Phosgenbildung mit $J^{1/2}$ wächst.

Die Berechnung der Nachwirkungen auf Grund des Reaktionsschemas.

Die quantitative Auswertung der Versuchsergebnisse setzt die Kenntnis des Mechanismus der photochemischen Phosgenbildung voraus.

In einer Anzahl von Arbeiten[1]) konnte die Reaktion in ihrem Verlauf völlig geklärt werden. Eine Kombination mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit läßt auch die Zahlenwerte der einzelnen Konstanten berechnen. Darüber soll bald berichtet werden. Hier brauchen wir von diesen Zahlenwerten nur den für

$$K_{COCl} = [CO] \cdot [Cl] / [COCl]$$

und den auch nur soweit, daß er bei Zimmertemperatur sehr klein ist, d. h. daß nahezu alles Cl als $COCl$ vorhanden ist.

Das Schema der photochemischen Phosgenbildung lautet:

1.	$Cl_2 + E \rightarrow Cl + Cl$	
2, 3.	$Cl + CO \rightleftarrows COCl$	eingestelltes Gleichgewicht: K_{COCl}
4.	$COCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl$	k_4
5.	$COCl + Cl \rightarrow CO + Cl_2$	k_5
5′.	$Cl \xrightarrow{\text{Wand}} {}^1/_2\, Cl_2$	$k_{5'}$.

Der Mechanismus liefert, ohne Berücksichtigung von 5′, das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2}} \cdot J_{\text{abs.}}^{1/2} \cdot [CO]^{1/2} [Cl_2].$$

Auf Grund dieses Schemas soll im folgenden das Anlaufen und Abklingen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Einsetzen bzw. Aufhören der Belichtung berechnet werden.

---

1) BODENSTEIN, BRENSCHEDE und SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 81 und dort zitierte vorhergehende Abhandlungen.

1. Das Abklingen der Reaktion nach Aufhören der Belichtung.

Die Abnahme der Kettenträgerkonzentration erfolgt nach

$$-\frac{d[COCl+Cl]}{dt}=2\,k_5[COCl]\cdot[Cl]+k'_5[Cl].$$

Cl wird mittels der Gleichgewichtsbedingung: $K_{COCl}=[Cl][CO]/[COCl]$ eliminiert.

$$-\frac{d[COCl+Cl]}{dt}=\frac{2\,k_5\,K_{COCl}}{[CO]}\cdot[COCl]^2+\frac{k'_5\,K_{COCl}}{[CO]}[COCl].$$

Die Konstante K_{COCl} hat, wie oben erwähnt, bei Zimmertemperatur einen solchen Wert, daß unter den hier gegebenen CO-Drucken das Gleichgewicht $[CO][Cl]/COCl]$ stark auf der Seite des $COCl$ liegt.

Cl kann also neben $COCl$ als additives Glied vernachlässigt werden, d. h. die Hauptmenge der Kettenträger besteht aus $COCl$. Die Integration der obigen Gleichung führt daher mit ausreichender Genauigkeit zu der Funktion, die die $COCl$-Konzentration in Abhängigkeit von der nach der Verdunkelung verstrichenen Zeit darstellt. Als obere Grenze wird für $t=0$ $[COCl]=[COCl]'$ gesetzt, wobei unter $[COCl]'$ die Konzentration des $COCl$ vor Beginn der Verdunkelung verstanden werden soll.

$$[COCl]=\frac{k'_5}{2\,k_5}\cdot\frac{1}{\left[1+\frac{k'_5 k_4}{k_5}\cdot\frac{[Cl_2]}{2\,(d[COCl_2]/dt)'}\right]\cdot 10^{t\cdot k'_5 K_{COCl}/2\cdot 3\cdot[CO]}-1}.$$

An Stelle von $[COCl]'$ ist gemäß Teilreaktion 4 die meßbare Größe $\frac{(d[COCl_2]/dt)'}{k_4[Cl_2]}$ gesetzt worden. ($(d[COCl_2]/dt)'$ bedeutet die stationäre Geschwindigkeit im Licht.) Für die Phosgenbildungsgeschwindigkeit ergibt sich dann nach Teilreaktion 4, wenn man noch für $k_4\cdot k'_5/k_5$ und $k'_5\cdot K_{COCl}$ α bzw. β einsetzt:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt}=\frac{\alpha\cdot[Cl_2]}{2}\cdot\frac{1}{\left[1+\frac{\alpha[Cl_2]}{2\,(d[COCl_2]/dt)'}\right]\cdot 10^{t\cdot\beta/2\cdot 3\cdot[CO]}-1}. \qquad (1)$$

Die Integration zwischen den Grenzen $t=0$ und t liefert:

$$\varDelta[COCl_2]_{\text{Abkl.}}=\frac{\alpha}{\beta}\,A\log\left[\frac{1+\alpha B-10^{-\beta t/2\cdot 3\cdot[CO]}}{\alpha\cdot B}\right] \qquad (2)$$

worin A und B an Stelle von $\frac{1}{2}[Cl_2][CO]$ bzw. $\frac{\frac{1}{2}[Cl_2]}{(d[COCl_2]/dt)'}$ gesetzt sind. Diese Gleichung gibt also die in Fig. 1 dargestellte Fläche F_2, nämlich die bis zur Zeit t im Dunkeln gebildete Menge Phosgen.

2. Das Anlaufen der Reaktion bei Einsetzen der Belichtung.

Für das Anwachsen der Kettenträgerkonzentration erhält man:

$$d[COCl + Cl]/dt = 2\,J_{\text{abs.}} - 2\,k_5[COCl][Cl].$$

Hier war folgende Vereinfachung erlaubt: Bei dem sehr schnellen Anstieg von $[COCl]$ darf die Vernichtung der Cl-Atome an der Wand als verzögernder Vorgang vernachlässigt werden. Sie spielt gegenüber dem Kettenabbruch nach Teilreaktion 5 keine Rolle. $[Cl]$ wird mittels der Gleichgewichtsbedingung: $K_{COCl} = [Cl][CO]/[COCl]$ eliminiert:

$$+\frac{d[COCl + Cl]}{dt} = 2\,J_{\text{abs.}} - 2 \cdot \frac{k_5 K_{COCl}}{[CO]}[COCl]^2.$$

Die Integration liefert (wieder unter Vernachlässigung von $[Cl]$ gegen $[COCl]$):

$$[COCl] = \left(\frac{J_{\text{abs.}}[CO]}{k_5 K_{COCl}}\right)^{1/2}\left[1 - \frac{2}{10^{t \cdot 1{\cdot}74 (J_{\text{abs.}} k_5 K_{COCl}/[CO])^{1/2}} + 1}\right]$$

$J_{\text{abs.}}$ wird durch das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{COCl}^{1/2}} \cdot J_{\text{abs.}}^{1/2}[CO]^{1/2}[Cl_2]$$

eliminiert. Dann folgt gemäß Teilreaktion 4

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \left(\frac{d[COCl_2]}{dt}\right)'\left[1 - \frac{2}{10^{t \cdot (\beta/\alpha) \cdot 1{\cdot}74 (d[COCl_2]/dt)'/[CO] \cdot [Cl_2]} + 1}\right], \quad (3)$$

$k_5 K_{COCl}/k_4$ konnte durch den Quotient der oben eingeführten Größen β und α ersetzt werden.

Integriert man zwischen den Grenzen $t = 0$ und $t = \Delta t$, so ergibt sich:

$$\Delta[COCl_2]_{\text{Anl.}} = \left(\frac{d[COCl_2]}{dt}\right)' \cdot \Delta t - \frac{\alpha}{\beta} A \log\left[\frac{2}{10^{-(\beta/\alpha) \cdot (2/B) \cdot \Delta t/2{\cdot}3 \cdot [CO]} + 1}\right], \quad (4)$$

worin wiederum B an Stelle von $\frac{{}^1/_2[Cl_2]}{(d[COCl_2]/dt)'}$ gesetzt ist.

Da während der Belichtungszeit von 0·18 sec die stationäre Geschwindigkeit $(d[COCl_2]/dt)'$ praktisch vollkommen erreicht wird, kann man in dem zweiten Glied der Gleichung, das der Größe der Fläche F_1 entspricht, $\Delta t = \infty$ setzen und erhält:

$$\Delta[COCl_2]_{\text{Anl}} = \left(\frac{d[COCl_2]}{dt}\right)' \cdot \Delta t - \frac{\alpha}{\beta} A \cdot \log 2.$$

Diese Gleichung liefert die während des Belichtens gebildete Menge Phosgen, die in Fig. 1 durch Fläche ABC dargestellt wird. Der Fläche F_1 (ADC) entspricht dann dem Ausdruck $(\alpha/\beta)A \cdot \log 2$, da die gesamte Fläche $ABCD$ durch $(d[COCl_2J/dt) \cdot \Delta t$ gegeben ist.

Zur Bestimmung der prozentischen Nachwirkungen φ (siehe S. 389) hat man zu bilden:

$$\varphi = \frac{F_2 - F_1}{\text{Fläche } ABCD} \cdot 100,$$

$$\varphi = \frac{\frac{\alpha}{\beta} A \cdot \log \left[\frac{1 + \alpha B - 10^{-\beta (t/2{\cdot}3[CO])}}{\alpha \cdot B} \right] - \frac{\alpha}{\beta} A \cdot \log 2}{(d[COCl_2]/dt)' \cdot \Delta t} \cdot 100. \tag{5}$$

Setzt man für A und B die entsprechenden Ausdrücke und für Δt die Belichtungszeit 0·18 sec ein, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \varphi = 100 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{2{\cdot}3 \cdot [Cl_2][CO]}{2 \cdot 0{\cdot}18 \cdot (d[COCl_2]/dt)'} \\ \log \left[\left(1 + \alpha \frac{[Cl_2]}{2 \cdot (d[COCl_2]/dt)'} - 10^{-\beta \cdot t/2{\cdot}3 \cdot [CO]} \right) \cdot \frac{(d[COCl_2]/dt)'}{\alpha \cdot [Cl_2]} \right] . \end{aligned} \right| \tag{6}$$

Diese Gleichung liefert also die prozentischen Nachwirkungen, wie sie die Theorie unter Zugrundelegung des obenerwähnten Mechanismus fordert.

Setzt man einen bestimmten α- und β-Wert ein, so zeigt sich, daß φ außer von der Länge der Dunkelperiode t noch in geringem Maße von den Cl_2- und CO-Drucken abhängt und zwar wächst φ bei allen vier Dunkelperioden im Fortgang der Reaktion um etwa 10 bis 20%.

Die Versuchstabellen lassen deutlich erkennen, daß auch dort eine solche Zunahme der prozentischen Nachwirkung γ im Verlaufe der Reaktion erfolgt: Die Konstanten k'_p steigen deutlich an, und zwar bei fast allen Versuchen auch in stärkerem Maße als die k_p, die ja der Theorie nach eigentlich konstant sein müßten. Da aber die Konstanten k'_p und k_p eine merkliche Streuung aufweisen, lohnt es nicht, beim Vergleich der experimentellen Werte mit der Theorie auf diese Feinheiten einzugehen. Es erscheint somit gerechtfertigt, die Mittelung der k'_p über den gesamten Reaktionsverlauf und die Bestimmung der Mittelwerte γ eines jeden Versuches vorzunehmen. In Gleichung (6) sind daher für $[CO]$ und $[Cl_2]$ Werte einzusetzen, die einem mittleren Stadium der Reaktion entsprechen. Es sind dies:

$$Cl_2 = 200 \text{ mm} = 1{\cdot}13 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$
$$CO = 92 \text{ mm} = 0{\cdot}512 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}.$$

Ferner

$$(d[COCl_2]dt)' = 8{\cdot}12 \text{ (Mol/l) sec}^{-1}.$$

Nun erfolgt durch Probieren die Wahl der besten α- und β-Werte in Gleichung (6), mit denen man eine bestmögliche Übereinstimmung der φ-Werte mit den experimentellen γ-Werten erreicht. Es sind dies:

$$\alpha = k_4/k'_5 k_5 = 4{\cdot}0 \cdot 10^{-5},$$
$$\beta = k'_5 \cdot K_{COCl} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-3}.$$

In folgender Figur sind die φ- und γ-Werte gegen die Dunkelzeit t aufgetragen.

Die experimentellen Werte zeigen, gegenüber den theoretischen einen gewissen Gang. Die Ursache dürfte vielleicht in einer zu starken Vereinfachung der Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion 5' zu suchen sein. Nach ihr soll das Verschwinden der Kettenträger an der Wand durch

$$-d[Cl]/dt = k_5' \cdot [Cl]$$

erfolgen. Das gilt nur unter der Annahme, daß ein gewisser, stets konstanter Bruchteil der auf die Wand auftreffenden Cl-Atome rekombiniert. Es wäre denkbar, daß dieser Bruchteil wiederum eine Funktion der Anzahl der zur Wand gelangenden Atome ist.

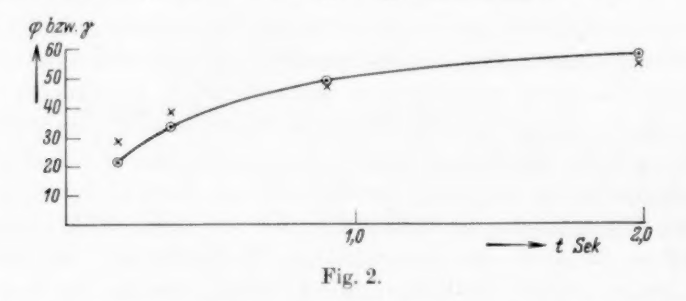


Fig. 2.

Bei der Wahl der besten α- und β-Werte zeigte sich, daß bereits eine halbe Zehnerpotenz größere oder kleinere Werte die Übereinstimmung wesentlich ungünstiger gestalten. Die α und β bzw. die darin enthaltenen Reaktionskonstanten sind daher durch diese Versuche in für kinetische Messungen relativ enge Grenzen festgelegt. Über eine zusammenfassende Auswertung dieser Meßdaten, mit denen aus früheren Untersuchungen über die photochemische Phosgenbildung soll in Kürze berichtet werden.

Versuche mit Sauerstoffzusatz.

Die für die vorstehenden Versuche benutzten Gase sind sorgfältigst von Spuren Sauerstoff befreit worden. Im Verlaufe der Untersuchungen wurden auch Versuche mit einem Kohlenoxyd angestellt, aus dem nicht die letzten Reste O_2 durch Überleiten über erhitztes Kupfer entfernt worden sind. Es mochten etwa $^1/_{10}$ mm darin enthalten gewesen sein. Diese Versuche führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Nachwirkungserscheinungen bedeutend größer waren und sich über einen Bereich von mehr als 25 sec erstreckten.

Die Dauer jeder einzelnen Belichtung, die bei den Versuchen ohne O_2 0·18 sec betrug, wurde hier auf 0·90 sec heraufgesetzt. Es folgen eine Reihe solcher Versuche[1]).

Versuch 1. Dunkelzeit 1·44 sec, Lichtzeit 0·9 sec, $T = 8{\cdot}8°$ C.
$Cl_2 = 303{\cdot}0$ mm, $CO = 192{\cdot}7$ mm.

Δt	$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$
0·750	295·5	185·2	20·0		2·90
0·360	283·6	173·3	24·5	3·90	
0·540	273·1	162·8	22·4	3·90	
0·540	261·4	151·1	21·1	4·05	
0·750	249·3	139·0	16·9		3·64
0·540	238·1	127·8	17·9	4·33	
0·540	229·0	118·7	15·9	4·21	
0·720	219·3	109·0	15·0	4·43	
1·000	208·5	98·2	10·8		3·62
0·900	197·8	87·5	11·7	4·49	
0·900	187·8	77·5	10·6	4·67	
1·080	178·2	67·9	8·99	4·58	
1·260	168·7	58·4	7·40	4·40	
1·500	160·0	49·7	5·40		3·78
1·800	151·1	40·8	5·44	4·51	
2·160	141·5	31·2	4·30	4·58	
2·520	132·8	22·5	3·22	4·45	
4·000	125·3	15·0	1·75		3·23
			Mittel:	4·35	3·43

Versuch 2. Dunkelzeit 3·42 sec, Lichtzeit 0·9 sec, $T = 8{\cdot}7°$ C.
$Cl_2 = 302{\cdot}9$ mm, $CO = 192{\cdot}9$ mm.

Δt	$\overline{Cl_2}$	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$
0·750	296·3	186·3	17·5		2·52
0·450	284·4	174·4	24·0	3·80	
0·540	272·9	162·9	22·6	3·94	
0·630	260·0	150·0	21·4	4·17	
0·750	247·0	137·0	16·7		3·67
0·540	235·9	125·9	18·3	4·51	
0·720	224·8	114·8	17·0	4·66	
0·630	214·4	104·4	15·3	4·75	
0·810	203·6	093·6	13·6	4·84	
1·500	191·6	081·6	09·00		3·76
0·750	179·9	069·9	10·30	5·12	
1·260	170·0	060·0	08·35	4·85	
1·440	159·4	049·4	07·50	5·31	
1·710	149·1	039·1	06·73	5·03	
1·980	139·5	029·5	04·74	5·30	
4·000	129·8	019·8	02·50		3·80
			Mittel:	4·69	3·44

[1]) Die Absolutwerte der Konstanten k_p lassen sich mit denen aus den sauerstofffreien Versuchen nicht vergleichen, da diese mit einer anderen Hg-Lampe ausgeführt sind.

Versuch 3. Dunkelzeit 7·74 sec, Lichtzeit 0·9 sec, $T = 9{\cdot}0^{0}$ C.
$Cl_2 = 302{\cdot}6$ mm, $CO = 192{\cdot}5$ mm.

Δt	Cl_2	CO	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$
0·750	295·9	185·8	17·9		2·58
0·360	284·3	174·2	27·2	4·30	
0·405	274·5	164·4	23·9	4·11	
0·750	263·5	153·0	17·5		3·32
0·450	251·7	141·6	22·0	4·59	
0·450	242·0	131·9	20·7	4·78	
0·495	232·5	122·4	19·8	5·00	
1·000	231·3	111·2	12·6		3·36
0·585	210·5	100·4	15·4	5·03	
0·765	200·7	090·6	13·7	5·11	
0·795	190·6	080·5	12·0	5·07	
1·125	179·9	069·8	10·6	5·24	
1·920	167·9	057·8	06·32		3·81
1·305	157·2	047·1	07·13	5·28	
1·485	148·2	038·1	05·93	5·30	
2·300	137·3	027·2	04·53	5·39	
4·500	127·9	017·1	02·16		3·65
11·500	117·2	007·1	00·90		2·66
				Mittel: 4·88	3·23

Versuch 4. Dunkelzeit 25·02 sec, Lichtzeit 0·9 sec, $T = 8{\cdot}8^{\circ}$ C.
$Cl_2 = 302{\cdot}6$ mm, $CO = 192{\cdot}8$ mm.

Δt	Cl_2	CO	$-\Delta p/\Delta t$	$k'_p \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$
0·634	296·5	186·7	19·2		2·74
0·500	285·2	175·4	20·2		3·16
0·390	274·4	164·6	29·3	4·87	
0·510	262·1	152·3	25·7	4·90	
0·480	249·9	141·1	23·7	5·04	
0·733	237·9	128·1	14·9		3·59
0·660	226·9	117·1	19·8	5·32	
0·600	215·1	105·3	17·0	5·23	
0·555	205·6	095·8	15·2	5·25	
0·795	192·8	083·0	13·4	5·46	
1·167	182·8	073·0	07·93		3·74
0·945	173·6	063·8	09·78	5·35	
1·080	164·4	054·6	08·41	5·26	
1·335	155·1	045·3	07·11	5·44	
0·885	147·6	037·8	05·97	5·42	
1·590	131·9	022·1	03·83	5·36	
				Mittel: 5·24	3·31

Die Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über diese Versuche:

Tabelle 2.

Dunkelzeit	Prozent Nachwirkung γ
1·44	26·8
3·42	36·3
7·74	51·0
25·02	58·4

Berücksichtigt man, daß hier die Nachwirkung in Prozenten der bei kontinuierlicher Belichtung von 0·9 sec (statt 0·18 in den früheren Versuchen) gebildeten Phosgenmenge angegeben ist, so findet man, daß hier die im Dunkeln nach jeder einzelnen Belichtung gebildeten Menge $COCl_2$ etwa fünfmal so groß ist wie bei den Versuchen ohne Spuren Sauerstoff[1]). Auch ist es erstaunlich, daß die Reaktion sich über mehr als 25 sec erstreckt.

Daß tatsächlich der Sauerstoff die Ursache dieser Verlängerung der Nachwirkungen ist, konnte durch Versuche mit absichtlich zugefügten geringen Mengen O_2 bestätigt werden. Außerdem ergeben sich Nachwirkungen von etwa derselben Größe bei der chlorsensibilisierten Kohlensäurebildung, die zum Schluß noch Erwähnung finden soll.

Die Wirkung des Sauerstoffes auf die Nachwirkungen der photochemischen Phosgenbildung scheint nun offenbar im Widerspruch zu stehen mit der schon lange bekannten Tatsache, daß geringe Mengen desselben die photochemische Phosgenbildung stark hemmen. Um zu einer Klärung dieses Problems zu kommen, muß man sich die Frage vorlegen, worauf die hemmende Wirkung des O_2 auf die photochemische Phosgenbildung beruhen kann. Es gibt offensichtlich zwei Möglichkeiten, entweder greift der Sauerstoff in den eigentlichen Kettenmechanismus ein, indem er z. B. mit $COCl$ so schnell reagiert, daß das Gleichgewicht: $CO + Cl \rightleftarrows COCl$ gestört wird, oder er läßt den Kettenmechanismus intakt und sorgt lediglich für einen vermehrten Kettenabbruch und setzt damit die stationäre Konzentration von Cl und $COCl$ in gleichem Maße herab. Diese Frage sollte durch Versuche entschieden werden, die im Anschluß an die Untersuchungen von BODENSTEIN, BRENSCHEDE und SCHUMACHER[2]) über die gekoppelte Phosgen- und Chlorwasserstoffbildung ausgeführt wurden. Wie dort festgestellt werden konnte, gilt für das Verhältnis der HCl- zur $COCl_2$-Bildungsgeschwindigkeit:

$$\frac{d[2\,HCl]/dt}{d[COCl_2]/dt} = K \cdot \frac{[H_2]}{[CO]\cdot[Cl_2]}.$$

[1]) Die Versuche besagen zunächst nur, daß die eingangs definierte „prozentische Nachwirkung" γ, die von der Gestalt der Anlauf- und Abklingungskurve abhängt, um etwa diesen Faktor größer ist (siehe Fig. 1). Die hier gefundene Erhöhung von γ käme nur dann ganz auf Konto der Abklingungskurve, wenn die Anlaufkurve gegenüber den O_2-freien Versuchen unverändert geblieben wäre. Die Anlaufkurve dürfte aber nur eine geringfügige Änderung erfahren haben, und zwar wird sie, wie sich aus weiter unten durchgeführten Überlegungen ergibt, sogar etwas weniger steil ansteigen. [2]) BODENSTEIN, BRENSCHEDE und SCHUMACHER, loc. cit.

Diese Beziehung läßt sich aus den bekannten Mechanismen der beiden Reaktionen ableiten und gilt unabhängig von der Art des kettenabbrechenden Vorganges. Wenn die Wirkung des Sauerstoffes aus einer Störung des Gleichgewichtes $CO + Cl \rightleftarrows COCl$ (einseitige Herabsetzung der $COCl$-Konzentration) bestünde, müßten geringe Mengen desselben bewirken, daß das Verhältnis des gebildeten HCl zum $COCl_2$ sich zuungunsten des letzteren verschiebt, daß also die „Konstante" K in dem Maße steigt, wie das Gleichgewicht gestört wird. Folgende Versuche über die gleichzeitige Phosgen- und Chlorwasserstoffbildung, von denen der erste ohne, der zweite mit 0·3 mm und der dritte mit 2·7 mm O_2 ausgeführt wurde, zeigen, daß trotz erheblicher Veränderung der Geschwindigkeit beider Einzelreaktionen ihr Verhältnis, wie es durch K ausgedrückt wird, kaum geändert wird, daß also das Gleichgewicht $CO + Cl \rightleftarrows COCl$ nur sehr wenig durch die Gegenwart geringer Sauerstoffmengen gestört wird.

Versuch 1. $Cl_2 = 144·5$, $H_2 = 84·2$, $CO = 143·4$ mm, $O_2 = 0$, $T = 9·1°$.

Minuten Belichtungszeit	Mittlere Drucke $\overline{CO}$	$\overline{Cl_2}$	$\overline{H_2}$	$\Delta COCl_2$	ΔH_2	$\frac{\Delta COCl_2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta H_2}{\Delta COCl_2} \cdot \frac{[CO]\cdot[Cl_2]}{[H_2]} = K$
1·83	138·6	135·8	80·3	9·6	7·7	5·23	188
3·67	125·7	110·6	68·0	16·1	17·1	4·39	217
4·00	111·6	81·7	53·2	12·1	12·4	3·02	176

Versuch 2. $Cl_2 = 145·5$, $H_2 = 85·6$, $CO = 142·1$, $O_2 = 0·30$ mm, $T = 9·2°$.

Minuten Belichtungszeit	Mittlere Drucke $\overline{CO}$	$\overline{Cl_2}$	$\overline{H_2}$	$\Delta COCl_2$	ΔH_2	$\frac{\Delta COCl_2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta H_2}{\Delta COCl_2} \cdot \frac{[CO]\cdot[Cl_2]}{[H_2]} = K$
3·50	136·2	134·9	80·9	11·7	9·5	3·34	185
5·00	121·9	108·2	68·5	15·0	17·1	3·00	219
5·50	108·5	92·2	52·1	13·7	13·9	2·49	189

Versuch 3. $Cl_2 = 145·1$, $H_2 = 85·1$, $CO = 141·5$, $O_2 = 2·7$ mm[1]), $T = 9·1°$.

Minuten Belichtungszeit	Mittlere Drucke $\overline{CO}$	$\overline{Cl_2}$	$\overline{H_2}$	$\Delta COCl_2$	ΔH_2	$\frac{\Delta COCl_2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta H_2}{\Delta COCl_2} \cdot \frac{[CO]\cdot[Cl_2]}{[H_2]} = K$
7·00	134·5	136·7	80·9	8·5	8·4	1·21	223
12·00	118·4	105·4	65·8	23·8	30·8	1·98	246
12·00	97·7	57·5	38·6	17·5	23·7	1·46	197

1) Der Berechnung wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß diese 2·7 mm O_2 im ersten Intervall zu CO_2 verbraucht werden. Es ist dies mindestens zu 75% der Fall. Andererseits ist der Wert der Konstanten K nur wenig davon abhängig, wie stark man den O_2-Verbrauch annehmen will.

Ein Vergleich von Versuch 1 und 2 zeigt, daß die Konstante K nach Zusatz von 0·3 mm O_2 unbeeinflußt bleibt, während (im ersten Intervall $d[COCl]_2/dt$ von 5·23 auf 3·34 sinkt. Versuch 3 zeigt, daß die Gegenwart von 2·7 mm O_2 die Phosgenbildungsgeschwindigkeit (im ersten Intervall) von 5·23 auf 1·21 herabsetzt, während die „Konstante" K von 188 auf 225 gestiegen ist. Die Geschwindigkeitshemmungen der Phosgenbildung in Versuch 2 und 3 sind etwa von demselben Maße wie sie bei der reinen Phosgenbildung gefunden werden, wenn 0·3 bzw. 2·7 mm O_2 zugegen sind[1]). Die Wirkung geringer Mengen O_2 auf die photochemische Phosgenbildung beruht also im wesentlichen auf einer gleichmäßigen Herabsetzung der stationären Cl- und $COCl$-Konzentrationen durch eine Vermehrung des Kettenabbruches. Neben die Kettenabbruchreaktion:

$$COCl + Cl \rightarrow CO + Cl_2$$

tritt eine zweite, an der der Sauerstoff maßgebend beteiligt ist. Daß größere Mengen O_2 auch eine Störung des Gleichgewichtes hervorrufen können, scheint Versuch 3 anzudeuten[2]).

Diese Erkenntnis ist wichtig für das Verständnis der Abklingungsversuche mit den O_2-haltigen Gasen. Da nämlich bei Gegenwart geringer Mengen Sauerstoff der eigentliche Mechanismus der photochemischen Phosgenbildung intakt bleibt und lediglich ein zusätzlicher Kettenabbruch geschaffen wird, muß man zur Erklärung der außerordentlich langen Nachwirkungen ein aktives O_2-haltiges Zwischenprodukt annehmen, das eine wesentlich längere Lebensdauer besitzt, als die Radikale Cl und $COCl$ bei der O_2-freien Phosgenbildung. Dies dient gewissermaßen als Speicher für Kettenträger und löst im Dunkeln unter langsamer Selbstzersetzung ständig neue Ketten aus. Während der Lichtreaktion bildet sich schnell eine stationäre Konzentration desselben heraus. Ob es sich im Gasraum befindet oder an der Wand haftet, konnte noch nicht entschieden werden. Es ist wahrscheinlich, daß der obenerwähnte zusätzliche Kettenabbruch über dieses Zwischenprodukt erfolgt.

Folgende Fig. 3 zeigt in anschaulicher Weise den Unterschied zwischen den Abklingungskurven der O_2-freien und O_2-haltigen Reaktion, wie man ihn nach den oben gezogenen Folgerungen darstellen muß. Gehen wir von einer bestimmten stationären Geschwindigkeit im Licht $(d[COCl_2]/dt)'$, für die O_2-freie und die O_2-haltige Reaktion aus, so bedeutet das für beide natürlich die gleiche stationäre $COCl$-

[1]) BODENSTEIN, M., Z. physik. Chem. **130**, 442. [2]) Diese Versuche werden fortgeführt.

Konzentration. (Die übrigen Bedingungen, wie Cl_2- und CO-Druck, Temperatur sollen in beiden Fällen dieselben sein.) Diese gleiche $COCl$-Konzentration soll dadurch verifiziert sein, daß bei der O_2-haltigen Reaktion der oben postulierte zusätzliche Kettenabbruch durch eine erhöhte Zahl der primär erzeugten Kettenträger (durch Erhöhung der Lichtintensität) gerade kompensiert wird. Nach Ausschalten des Lichtes wird bei der O_2-haltigen Reaktion wegen dieses zusätzlichen Kettenabbruches die Geschwindigkeit $d[COCl_2]/dt$ zunächst schneller abfallen. Da aber insgesamt der Wert des Integrals $\int_0^t d[COCl_2]/dt \cdot dt$ bis zu der gemessenen Dunkelzeit t für die O_2-haltige Reaktion wesentlich größer ist, als für die O_2-freie, so muß diese Abklingungskurve die andere an irgendeinem Punkte überschneiden. An diesem Schnittpunkt findet gerade der normale Kettenabbruch $COCl + Cl$ statt. Unterhalb desselben scheint das O_2-haltige aktive Zwischenprodukt zusätzliche Kettenträger zu erzeugen, die die Reaktion über die gefundenen langen Intervalle hin aufrecht erhalten[1]).

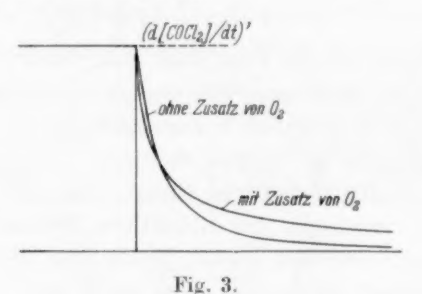


Fig. 3.

Die Kohlendioxydbildung.

Die chlorsensibilisierte photochemische Bildung von CO_2 aus CO und O_2 wurde ebenfalls mit der Methode der unterbrochenen Belichtung untersucht. Wie die folgenden Versuche zeigen, waren auch dort die Nachwirkungen etwa von derselben Größe und Länge wie

[1]) Hier sei auf die in Fußnote 1, S. 397 gemachte Annahme hingewiesen. Sie ist dadurch gerechtfertigt, daß das unterschiedliche Verhalten der O_2-freien und der O_2-haltigen Reaktion sich auf das Anlaufen viel weniger auswirkt als auf das Abklingen. Der Befund, daß neben dem normalen Kettenabbruch ein zusätzlicher stattfindet, bedeutet für das Anlaufen folgendes: die Kurve wird zunächst steiler ansteigen, weil mehr Kettenträger durch das Licht erzeugt werden. Später erst macht sich der zusätzliche Kettenabbruch bemerkbar, so daß die Kurve dann flacher verläuft. Insgesamt wird kaum eine nennenswerte Änderung des Integrals $\int_0^t d[COCl_2]/dt \cdot dt$ resultieren.

bei der Phosgenbildung mit O_2-Zusätzen. Die Konstanten wurden nach dem empirischen Geschwindigkeitsgesetz:

$$d[CO_2]/dt = k_p \cdot [CO]^{1/2}$$

ermittelt.

Versuch 1. Dunkelzeit 1·44 sec, Lichtzeit 0·9 sec, $T = 8{\cdot}6°$ C.
$Cl_2 = 93{\cdot}6$ mm, $CO = 295{\cdot}5$ mm, $O_2 = 330{\cdot}2$ mm.

Δt	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	k'_p	k_p
1·00	283·3	12·20		0·709
0·90	257·9	14·57	0·906	
0·92	233·9	12·00		0·784
0·72	213·1	13·60	0·931	
0·92	193·1	11·13		0·800
0·90	171·5	12·56	0·959	
1·00	150·1	10·20		0·832
0·90	129·7	11·22	0·985	
1·00	110·9	08·70		0·823
0·90	093·3	09·89	1·023	
1·17	076·1	07·20		0·825
1·08	059·1	07·96	1·036	
1·50	042·5	05·27		0·808
1·44	027·5	04·99	0·951	
2·50	013·3	02·80		0·767
1·99	002·9	01·66	0·957	
		Mittel:	0·969	0·794

Versuch 2. Dunkelzeit 3·42 sec, Lichtzeit 0·9 sec, $T = 9{\cdot}3°$ C.
$Cl_2 = 93{\cdot}8$ mm, $CO = 295{\cdot}4$ mm, $O_2 = 330{\cdot}7$ mm.

Δt	$\overline{CO}$	$-\Delta p/\Delta t$	k'_p	k_p
1·00	283·8	11·60		0·691
0·99	254·0	14·14	0·886	
1·00	228·4	11·30		0·747
0·63	208·8	13·68	0·945	
1·00	189·4	10·70		0·778
0·99	166·8	12·12	0·939	
1·00	145·2	09·50		0·787
0·99	124·6	11·20	1·002	
1·25	103·8	07·84		0·769
1·08	083·8	09·55	1·043	
1·33	064·8	06·45		0·800
1·26	047·2	07·06	1·028	
1·50	031·8	04·33		0·768
1·62	018·6	04·20	0·975	
2·34	007·2	01·97		0·732
		Mittel:	0·975	0·759

Versuch 3. Dunkelzeit 7·74 sec, Lichtzeit 0·9 sec, $T = 8·9°$ C.
$Cl_2 = 93·8$ mm, $CO = 295·2$ mm, $O_2 = 330·2$ mm.

Δt	CO	$-\Delta p/\Delta t$	k'_p	k_p
1·00	283·2	11·90		0·706
0·63	261·6	15·58	0·979	
1·00	240·0	11·80		0·761
0·72	217·0	15·56	1·055	
1·00	194·6	11·20		0·802
0·77	172·8	13·86	1·053	
1·00	152·0	10·10		0·818
0·81	131·4	12·97	1·132	
0·81	111·2	12·10	1·148	
1·17	092·2	07·89		0·821
1·08	072·0	10·18	1·200	
1·42	052·4	06·00		0·828
1·13	036·2	06·84	1·137	
1·83	022·2	03·49		0·740
1·62	010·2	03·45	1·078	
		Mittel:	1·097	0·782

Tabelle 3 (Lichtzeit 0·9 sec).

Dunkelzeit	Prozent, Nachwirkung γ
1·44	22·0
3·42	28·3
7·77	40·2

Es ist bisher noch nicht gelungen, einen Mechanismus zu finden, der der chlorsensibilisierten CO_2-Bildung mit Sicherheit zugrunde gelegt werden könnte. Nach diesen Ausführungen ist es naheliegend, daß das oben postulierte Zwischenprodukt für diese Reaktion eine entscheidende Rolle spielt. Jedenfalls ist damit die Tatsache verträglich, daß mit zunehmender Temperatur die chlorsensibilisierte CO_2-Bildung sowie die O_2-Hemmung der Phosgenbildung langsam schwächer werden. Das Zwischenprodukt wird eben mit steigender Temperatur zunehmend zersetzlicher, so daß die O_2-Hemmung für die Lichtreaktion bis 300° und noch mehr für die thermische Phosgenbildung bei 400° bis 500° C vollkommen verschwunden ist.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität,

Frankfurt a. M., Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 36. 1200.

Die thermische Chlorwasserstoffbildung.

Von

G. Kornfeld und S. Khodschaian.

(Eingegangen am 15. 12. 36.)

Bei 220° C wurde die Bildung von Chlorwasserstoff im Dunkeln bei wechselndem Zusatz von Sauerstoff und Variation der relativen Oberfläche des Gefäßes untersucht. Es bestätigt sich, daß die Ketten von der Wand ihren Ausgang nehmen und auch zum erheblichen Teil an der Wand enden. Bei 220° werden vorzugsweise die Wasserstoffatome an der Wand festgehalten und zwar ergibt die Rechnung, daß fast jeder Stoß eines Wasserstoffatoms mit der Wand erfolgreich ist. Durch die so festgestellte Temperaturabhängigkeit der hemmenden Wandreaktion können auch Ergebnisse früherer Arbeiten erklärt werden.

Einleitung.

Über die thermische Chlorwasserstoffbildung liegen nur wenige Arbeiten mit zum Teil widersprechenden Ergebnissen vor. Die ersten Beobachtungen darüber sind schon im Jahre 1870 von Gautier[1]) veröffentlicht, aber die Kinetik dieser Reaktion ist zuerst von H. Sirk[2]), später im Bodensteinschen Institut von Melander[3]) und von Sachtleben[4]) untersucht worden. Sirk fand dabei Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Chlorkonzentration, während Melander und Sachtleben die Geschwindigkeit sowohl der Chlor- als auch der Wasserstoffkonzentration proportional fanden. Als wichtiges Ergebnis der Untersuchung von Sachtleben erscheint die Feststellung, daß die Reaktion durch Sauerstoff gehemmt wird, denn dadurch war ein Zusammenhang mit der Kinetik der photochemischen Reaktion nahegelegt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Wasserstoffkonzentration hingegen konnte durch eine spätere sehr aufschlußreiche Arbeit von Christiansen[5]) nicht bestätigt werden. Christiansen fand die Geschwindigkeit angenähert dem Chlordruck proportional und dem Sauerstoffdruck umgekehrt proportional. Die lineare, nicht quadratische Abhängigkeit vom Chlordruck führte ihn weiter dazu, die Entstehung der Chloratome nicht im Gasraum anzunehmen, sondern in der Adsorptionsschicht

[1]) Gautier, M., Bull. Soc. chim. France **13** (1870) 1. [2]) Sirk, H., Z. physik. Chem. **61** (1908) 545. [3]) Melander, K. H. A., Arkiv för Kemi, Stockholm **5** (1912) Nr. 5. [4]) Sachtleben, K., Diss. Hannover 1914. [5]) Christiansen, I. A., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 405.

an der Wand. Indessen war diese lineare Abhängigkeit in seinen Versuchen nur bei Vergleich verschiedener Versuchsreihen gegeben, in ein und derselben Versuchsreihe fiel die Geschwindigkeit viel stärker ab, so daß scheinbar die Geschwindigkeit mit dem Quadrat des Chlordruckes fiel oder vielmehr proportional mit dem entstehenden Chlorwasserstoffdruck herabgesetzt wurde. Die Hemmung konnte aber auch so gedeutet werden, daß im Laufe der Versuchszeit Verunreinigungen in das Reaktionsgefäß diffundierten, was um so wahrscheinlicher war, als in der Apparatur Fetthähne verwendet wurden und die Chlorknallgasreaktion gegen Spuren von Fettdämpfen außerordentlich empfindlich ist. CHRISTIANSEN selbst hatte deshalb die Frage der Chlorwasserstoffhemmung noch offen gelassen.

Vor allem, um zunächst diese Frage zu klären, hatten wir nun vor längerer Zeit auf Anregung von Herrn Prof. BODENSTEIN die Untersuchung der thermischen Chlorwasserstoffbildung nochmals aufgenommen. Die Versuche sind seit 1931 abgeschlossen und haben die lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Chlordruck bestätigt. Die Entstehung der Ketten an der Wand konnte auch direkt dadurch nachgewiesen werden, daß in sauerstoffreichen Gemischen bei Vergrößerung der relativen Oberfläche auch die Geschwindigkeit vergrößert wurde. Neben der hemmenden Wirkung durch Sauerstoff konnte ferner noch die hemmende Wirkung der Wand nachgewiesen werden. Eine wesentliche Hemmung durch Chlorwasserstoff von irgend nennenswertem Ausmaß, konnte nach den Versuchen mit Sicherheit verneint werden. Diese Resultate ergaben sich schon damals bei vereinfachter Rechnung, eine genaue Auswertung der Versuche konnte aber erst jetzt vorgenommen werden und zwar aus folgendem Grunde: die Sauerstoffhemmung beruht im wesentlichen auf der Reaktion des Wasserstoffatoms unter Bildung von HO_2 im Dreierstoß; zur Ermittlung der Konstanten für H_2 bzw. Cl_2 oder HCl als Dreierstoßpartner war nun später im BODENSTEINschen Institut eine Untersuchung der photochemischen Chlorwasserstoffbildung bei hohem Sauerstoffdruck ausgeführt worden, bei der die Drucke der drei Gase extrem variiert wurden[1]). Die vorläufigen Ergebnisse dieser Arbeit sind uns nun freundlicherweise von Herrn Prof. BODENSTEIN mitgeteilt worden, so daß wir die Konstanten in unsere Versuche einsetzen konnten. Unsere Ergebnisse sollen nun im folgenden mitgeteilt werden.

[1]) LAUNER, H. F., Diss. Berlin 1934.

Inzwischen ist noch die Arbeit von PEASE[1]) veröffentlicht worden; er hat bei 250° und mit strömenden Gasen gearbeitet. Auch er findet keine hemmende Wirkung des Chlorwasserstoffes, hingegen findet er die Wandwirkung bestätigt. Bei Gegenwart von 10% Sauerstoff wird die Geschwindigkeit bei Vergrößerung der relativen Oberfläche im Einklang damit vergrößert; bei Abwesenheit von Sauerstoff hat die Änderung der relativen Oberfläche keinen Einfluß — da jetzt Ursprung und Abbruch der Kette in gleicher Weise ihren Einfluß zur Geltungen bringen. Die Kinetik der Versuche bei Sauerstoffzusatz ist in der zitierten Arbeit nicht näher untersucht worden.

Die Versuchsanordnung.

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes wurde, um die Reaktion im Gasraum hervortreten zu lassen, eine ziemlich große Menge der passend gemischten Gase verwendet, der in geeigneten Zeitabständen Proben zur Analyse entnommen wurden. Als Reaktionsgefäß diente zunächst[2]) ein 3 Liter fassender Rundkolben aus Jenaer Geräteglas, der in einem elektrisch geheizten, durch einen Ventilator gerührten und mit einem Quecksilberthermoregulator versehenen Luftbad mit einer Genauigkeit von ±0·1° auf die gewünschte Versuchstemperatur von etwa 220° C erhitzt wurde. Aus dem Reaktionsgefäß führte eine kapillare Zuleitung mit Schliff, die sich in fünf Äste verzweigte. Der eine führte zu einem BODENSTEINschen Quarzspiralmanometer (das, wie üblich, als Nullinstrument verwendet wurde), die vier anderen führten zu BODENSTEINschen Glasventilen. Drei dieser Ventile dienten zur Regelung der Gaszufuhr: eins für die Zufuhr von Chlor, das zweite für die Zufuhr von Wasserstoff und das dritte für die Zufuhr von Sauerstoff, der als Luft oder in Mischung mit Wasserstoff verwendet wurde. Die Leitung aus dem vierten Ventil verzweigte sich abermals, und zwar führte der eine Teil über ein weiteres Glasventil zum Analysiergefäß und der zweite über ein letztes Glasventil zur Pumpleitung, so daß Reaktionsgefäß und Analysiergefäß zusammen oder einzeln ausgepumpt werden und auch bei abgesperrter Pumpleitung miteinander in Verbindung gebracht werden konnten. In dieser Anordnung waren Fetthähne völlig vermieden. Die Glasleitungen von den Ventilen zum Reaktionsgefäß und die Ventile selbst waren schwarz angestrichen, außerdem wurde bei gelbem Licht gearbeitet.

Das zugeführte Chlor wurde in ständigem Strom aus einer Bombe durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, durch den äußeren Raum des Glasventils und durch zwei miteinander verbundene Schwefelsäuregasometer, in denen es gespeichert wurde, in einen Absorber geleitet. Durch dieses ständige Strömen wurde jede Stagnation vermieden und das Gas rein gehalten. In gleicher Weise wurde mit dem Wasserstoff verfahren, der durch Elektrolyse einer 33% igen KOH-Lösung dargestellt worden war, ebenso mit dem Sauerstoff, der in einem elektrolytisch dargestelltem Gemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff zugeführt wurde, das durch geeignete Schaltung im Verhältnis 1 : 20 gewonnen worden war.

[1]) PEASE, R. N., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2388. [2]) Für die Versuche 23 bis 29 wurde ein Gefäß mit größerer Oberfläche benutzt; siehe Fußnote 1, S. 410.

an der Wand. Indessen war diese lineare Abhängigkeit in seinen Versuchen nur bei Vergleich verschiedener Versuchsreihen gegeben, in ein und derselben Versuchsreihe fiel die Geschwindigkeit viel stärker ab, so daß scheinbar die Geschwindigkeit mit dem Quadrat des Chlordruckes fiel oder vielmehr proportional mit dem entstehenden Chlorwasserstoffdruck herabgesetzt wurde. Die Hemmung konnte aber auch so gedeutet werden, daß im Laufe der Versuchszeit Verunreinigungen in das Reaktionsgefäß diffundierten, was um so wahrscheinlicher war, als in der Apparatur Fetthähne verwendet wurden und die Chlorknallgasreaktion gegen Spuren von Fettdämpfen außerordentlich empfindlich ist. CHRISTIANSEN selbst hatte deshalb die Frage der Chlorwasserstoffhemmung noch offen gelassen.

Vor allem, um zunächst diese Frage zu klären, hatten wir nun vor längerer Zeit auf Anregung von Herrn Prof. BODENSTEIN die Untersuchung der thermischen Chlorwasserstoffbildung nochmals aufgenommen. Die Versuche sind seit 1931 abgeschlossen und haben die lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Chlordruck bestätigt. Die Entstehung der Ketten an der Wand konnte auch direkt dadurch nachgewiesen werden, daß in sauerstoffreichen Gemischen bei Vergrößerung der relativen Oberfläche auch die Geschwindigkeit vergrößert wurde. Neben der hemmenden Wirkung durch Sauerstoff konnte ferner noch die hemmende Wirkung der Wand nachgewiesen werden. Eine wesentliche Hemmung durch Chlorwasserstoff von irgend nennenswertem Ausmaß, konnte nach den Versuchen mit Sicherheit verneint werden. Diese Resultate ergaben sich schon damals bei vereinfachter Rechnung, eine genaue Auswertung der Versuche konnte aber erst jetzt vorgenommen werden und zwar aus folgendem Grunde: die Sauerstoffhemmung beruht im wesentlichen auf der Reaktion des Wasserstoffatoms unter Bildung von HO_2 im Dreierstoß; zur Ermittlung der Konstanten für H_2 bzw. Cl_2 oder HCl als Dreierstoßpartner war nun später im BODENSTEINschen Institut eine Untersuchung der photochemischen Chlorwasserstoffbildung bei hohem Sauerstoffdruck ausgeführt worden, bei der die Drucke der drei Gase extrem variiert wurden[1]). Die vorläufigen Ergebnisse dieser Arbeit sind uns nun freundlicherweise von Herrn Prof. BODENSTEIN mitgeteilt worden, so daß wir die Konstanten in unsere Versuche einsetzen konnten. Unsere Ergebnisse sollen nun im folgenden mitgeteilt werden.

[1]) LAUNER, H. F., Diss. Berlin 1934.

Inzwischen ist noch die Arbeit von PEASE[1]) veröffentlicht worden; er hat bei 250° und mit strömenden Gasen gearbeitet. Auch er findet keine hemmende Wirkung des Chlorwasserstoffes, hingegen findet er die Wandwirkung bestätigt. Bei Gegenwart von 10% Sauerstoff wird die Geschwindigkeit bei Vergrößerung der relativen Oberfläche im Einklang damit vergrößert; bei Abwesenheit von Sauerstoff hat die Änderung der relativen Oberfläche keinen Einfluß — da jetzt Ursprung und Abbruch der Kette in gleicher Weise ihren Einfluß zur Geltungen bringen. Die Kinetik der Versuche bei Sauerstoffzusatz ist in der zitierten Arbeit nicht näher untersucht worden.

Die Versuchsanordnung.

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes wurde, um die Reaktion im Gasraum hervortreten zu lassen, eine ziemlich große Menge der passend gemischten Gase verwendet, der in geeigneten Zeitabständen Proben zur Analyse entnommen wurden. Als Reaktionsgefäß diente zunächst[2]) ein 3 Liter fassender Rundkolben aus Jenaer Geräteglas, der in einem elektrisch geheizten, durch einen Ventilator gerührten und mit einem Quecksilberthermoregulator versehenen Luftbad mit einer Genauigkeit von ±0·1° auf die gewünschte Versuchstemperatur von etwa 220° C erhitzt wurde. Aus dem Reaktionsgefäß führte eine kapillare Zuleitung mit Schliff, die sich in fünf Äste verzweigte. Der eine führte zu einem BODENSTEINschen Quarzspiralmanometer (das, wie üblich, als Nullinstrument verwendet wurde), die vier anderen führten zu BODENSTEINschen Glasventilen. Drei dieser Ventile dienten zur Regelung der Gaszufuhr: eins für die Zufuhr von Chlor, das zweite für die Zufuhr von Wasserstoff und das dritte für die Zufuhr von Sauerstoff, der als Luft oder in Mischung mit Wasserstoff verwendet wurde. Die Leitung aus dem vierten Ventil verzweigte sich abermals, und zwar führte der eine Teil über ein weiteres Glasventil zum Analysiergefäß und der zweite über ein letztes Glasventil zur Pumpleitung, so daß Reaktionsgefäß und Analysiergefäß zusammen oder einzeln ausgepumpt werden und auch bei abgesperrter Pumpleitung miteinander in Verbindung gebracht werden konnten. In dieser Anordnung waren Fetthähne völlig vermieden. Die Glasleitungen von den Ventilen zum Reaktionsgefäß und die Ventile selbst waren schwarz angestrichen, außerdem wurde bei gelbem Licht gearbeitet.

Das zugeführte Chlor wurde in ständigem Strom aus einer Bombe durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, durch den äußeren Raum des Glasventils und durch zwei miteinander verbundene Schwefelsäuregasometer, in denen es gespeichert wurde, in einen Absorber geleitet. Durch dieses ständige Strömen wurde jede Stagnation vermieden und das Gas rein gehalten. In gleicher Weise wurde mit dem Wasserstoff verfahren, der durch Elektrolyse einer 33%igen KOH-Lösung dargestellt worden war, ebenso mit dem Sauerstoff, der in einem elektrolytisch dargestelltem Gemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff zugeführt wurde, das durch geeignete Schaltung im Verhältnis 1 : 20 gewonnen worden war.

[1]) PEASE, R. N., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2388. [2]) Für die Versuche 23 bis 29 wurde ein Gefäß mit größerer Oberfläche benutzt; siehe Fußnote 1, S. 410.

Bei einigen Versuchen wurde für die Sauerstoffzufuhr durch Schwefelsäure gereinigte Zimmerluft verwendet, doch zeigen diese Versuche meist größere Schwankungen.

Bei der Ausführung der Versuche wurde das Reaktionsgefäß zunächst mit Chlor ausgespült, dann auf Hochvakuum evakuiert und schließlich die Gase in der Reihenfolge Chlor, Luft oder Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch und Wasserstoff zugelassen und ihr Druck abgelesen. Zur Entnahme der Proben wurde durch Öffnen der beiden Ventile das evakuierte Analysengefäß über die evakuierte Kapillarleitung mit dem Reaktionsgefäß in Verbindung gesetzt, dessen schädlicher Raum (die nicht im Ofen befindliche Kapillarleitung) durch schnelles Expandieren knapp vorher entleert worden war; dann wurde das Ventil zum Reaktionsgefäß wieder geschlossen. Vor und nach der Probeentnahme wurde jedesmal der Gesamtdruck abgelesen und auf diese Weise erst der Enddruck des einen und dann der Anfangsdruck des nächsten Teilversuches bestimmt. Das Analysiergefäß, eine Pipette von 8 cm^3 Inhalt mit kapillaren Stielen, wurde in flüssige Luft getaucht, abgeschmolzen und bis zur Titration im Dunkeln aufbewahrt. Inzwischen wurde ein neues Analysiergefäß angeschmolzen und evakuiert — auf diese Weise wurden bei einer Versuchsreihe vier bis sechs Probeentnahmen in Abständen von 30 bis 115 Minuten durchgeführt. Bei dem Versuch mit Chlorwasserstoffzusatz wurde zunächst eine Füllung bei geringem Druck fast bis zu Ende reagieren gelassen und analysiert, worauf die Gase in der gewohnten Reihenfolge eingeführt wurden.

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung wurde das Analysengefäß unter Jodkaliumlösung geöffnet und das Verhältnis von Chlor zu Chlorwasserstoff nach der Jodid-Jodatmethode bestimmt. Dabei wurde durch sorgfältiges Arbeiten unter Stickstoff jedes Eindringen von Luftsauerstoff und Kohlensäure und damit jede nachträgliche Jodabscheidung vermieden. Zur Bestimmung wurde eine Kapillarmikrobürette benutzt, die bis auf $^1/_{1000}$ cm^3 genau abgelesen werden konnte.

Die Versuche.

In den Tabellen 1 bis 4 sind die Versuchsreihen mit ihren Bedingungen wiedergegeben; dabei ist nur eine Versuchsreihe weggelassen, bei der die abnorme Unregelmäßigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sofort auf einen Versuchsfehler schließen ließ. Die Konzentration der Reaktionspartner ist durch ihren Druck in Millimeter ausgedrückt und zwar ist der mittlere Druck während jedes Teilversuches angegeben; dann folgt eine Kolonne für die Reaktionsgeschwindigkeit $\Delta[HCl]/\Delta t$, wobei die Zeit in Minuten gerechnet ist; p in der nächsten Kolonne ist eine Funktion des Gesamtdruckes, von der noch zu sprechen sein wird, ebenso wie von der Berechnung von $k_{\text{th.}}$, der Konstanten für die thermische Reaktion.

Eine eingehendere Erörterung der Versuchsergebnisse ist erst unter Berücksichtigung der Konstanten möglich, indessen zeigt schon eine Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit einige wesentliche Züge. In Tabelle 1 sind die Versuchsreihen mit äquivalenten Anfangskonzentrationen (300 mm) von Chlor und Wasserstoff wieder-

Tabelle 1.

	$[O_2]$	$[Cl_2]$	$[HCl]$	$[H_2]$	$\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$	p	$k_{th.}$
Versuch 21	—	292·5	14·09	292·5	0·939	1·51	0·79
$t = 220·0°$ C	—	262·4	45·10	262·4	0·612	1·45	0·57
	—	229·3	76·34	229·3	0·556	1·40	0·61
	—	204·1	105·4	204·1	0·412	1·35	0·51
	—	180·3	117·3	180·3	0·367	1·29	0·51
Versuch 1	1·00	295·9	8·06	295·9	0·537	1·51	0·88
$t = 221·2°$ C,	0·94	270·6	23·40	270·6	0·452	1·45	0·79
Luftzusatz	0·88	241·7	52·02	241·7	0·406	1·38	0·80
	0·84	219·5	70·02	219·5	0·289	1·33	0·62
	0·79	199·4	83·25	199·4	0·293	1·27	0·67
	0·75	178·9	97·11	178·9	0·323	1·22	0·80
Versuch 2	1·00	291·5	16·88	291·5	0·482	1·51	0·83
$t = 220·5°$ C	0·92	253·5	48·96	253·5	0·353	1·45	0·70
	0·85	218·7	79·76	218·7	0·324	1·36	0·72
	0·80	188·9	104·42	188·9	0·269	1·29	0·69
	0·75	165·1	122·9	165·1	0·248	1·24	0·71
Versuch 4	1·40	296·8	6·38	296·8	0·425	1·51	0·88
$t = 220·7°$ C,	1·32	272·0	20·44	272·0	0·281	1·43	0·55
Luftzusatz	1·24	248·3	35·20	248·3	0·267	1·36	0·58
	1·16	225·2	46·43	225·2	0·204	1·28	0·46
	0·93	207·9	56·00	208·0	0·209	1·23	0·46
Versuch 5	2·00	297·1	5·82	297·1	0·388	1·50	0·96
$t = 220·7°$ C,	1·89	274·0	18·46	274·0	0·248	1·43	0·62
Luftzusatz	1·72	250·1	31·18	250·1	0·229	1·35	0·53
	1·66	228·0	41·73	228·0	0·203	1·28	0·54
	1·58	211·4	52·34	211·4	0·189	1·23	0·53
Versuch 6	3·00	295·8	8·50	295·8	0·822	1·53	0·81
$t = 220·6°$ C	2·79	266·7	25·46	266·7	0·760	1·42	0·69
	2·61	239·4	43·68	239·4	0·839	1·34	0·72
	2·45	216·1	59·56	216·1	0·802	1·28	0·67
	2·31	195·7	72·86	195·7	0·886	1·22	0·70
Versuch 7	5·00	295·9	8·17	295·9	0·192	1·51	0·98
$t = 220·9°$ C	4·49	258·1	23·40	258·1	0·166	1·37	0·75
	4·21	234·8	36·30	234·8	0·137	1·29	0·67
	3·97	215·0	46·98	215·0	0·132	1·23	0·66
Versuch 8	10·00	298·0	3·40	298·0	0·113	1·50	0·95
$t = 220·6°$ C	9·34	276·0	11·62	276·0	0·086	1·45	0·71
	8·77	253·4	19·48	253·4	0·083	1·33	0·67
	8·14	231·1	26·52	231·1	0·083	1·24	0·65
Versuch 22	1·15	297·4	98·0	300·3	0·369	1·82	0·99
$t = 221·3°$ C	1·04	262·1	114·0	264·8	0·237	1·69	0·64
	0·96	231·8	129·8	234·3	0·255	1·59	0·73
	0·90	206·8	144·2	209·1	0·204	1·52	0·63
	0·84	182·0	154·9	184·3	0·225	1·43	0·73

Tabelle 2.

	$[O_2]$	$[Cl_2]$	$[HCl]$	$[H_2]$	$\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$	p	$k_{\text{th.}}$
Versuch 9	1·00	197·3	5·41	397·3	0·360	1·33	0·81
$t = 220·0°$ C	0·97	184·3	18·60	378·2	0·271	1·30	0·63
Luftzusatz	0·91	166·6	31·54	349·3	0·212	1·24	0·54
	0·88	150·8	41·90	322·9	0·207	1·18	0·58
	0·82	136·2	51·07	298·5	0·191	1·09	0·55
Versuch 10	1·00	101·4	3·30	398·4	0·220	1·09	0·82
$t = 220·0°$ C	0·94	92·33	10·03	373·0	0·127	0·97	0·48
Luftzusatz	0·90	83·81	16·85	350·4	0·124	0·92	0·50
	0·85	75·50	24·65	328·6	0·139	0·88	0·60
	0·81	68·10	30·50	308·2	0·105	0·83	0·49
Versuch 11	1·00	99·49	5·02	601·5	0·134	1·35	0·66
$t = 220·3°$ C	0·90	84·70	15·30	540·1	0·124	1·23	0·62
	0·84	73·81	24·40	497·9	0·089	1·15	0·47
	0·79	65·38	30·60	463·2	0·072	1·09	0·41
Versuch 12	5·00	198·9	2·20	398·9	0·063	1·32	0·41
$t = 221·0°$ C	4·66	183·2	6·43	369·6	0·046	1·25	0·28
	4·33	167·7	10·95	340·9	0·056	1·17	0·34
	4·06	154·7	15·72	317·4	0·054	1·10	0·31
	3·80	142·1	20·40	294·4	0·062	1·03	0·35
Versuch 13	1·00	394·8	10·27	194·8	0·685	1·67	0·93
$t = 220·5°$ C	0·94	362·0	30·90	173·4	0·384	1·60	0·57
Luftzusatz	0·90	334·2	50·90	154·6	0·350	1·54	0·57
	0·86	308·0	60·0	133·9	0·395	1·48	0·67
	0·81	282·4	86·9	119·6	0·303	1·40	0·58
	0·76	257·2	99·1	103·9	0·293	1·33	0·62
	0·72	235·1	110·2	90·1	0·270	1·30	0·62
Versuch 14	1·00	591·0	17·09	91·45	0·427	2·18	0·62
$t = 221·2°$ C	0·92	530·1	52·47	65·51	0·376	2·06	0·71
	0·85	477·1	81·56	45·47	0·271	1·91	0·66
	0·79	433·1	110·1	30·70	0·214	1·83	0·58
	0·74	396·9	113·3	19·01	0·169	1·73	0·78
Versuch 15	5·00	396·1	7·87	186·1	0·172	1·65	0·65
$t = 221·0°$ C	4·76	366·5	29·44	166·5	0·193	1·60	0·82
	4·50	336·7	48·86	147·2	0·146	1·53	0·68
	4·32	311·0	59·75	132·0	0·135	1·46	0·65
	3·57	252·5	62·42	102·9	0·146	1·24	0·64
Versuch 16	10·00	398·2	3·72	218·2	0·099	1·70	0·71
$t = 221·0°$ C	9·38	369·0	12·53	200·1	0·111	1·61	0·76
	8·84	342·7	22·02	183·5	1·100	1·52	0·69
	8·34	319·2	29·57	168·8	0·082	1·44	0·56
	7·84	296·0	35·25	154·8	0·073	1·36	0·49
Versuch 17	5·00	599·1	5·90	107·30	0·169	2·20	0·63
$t = 220·5°$ C	4·77	558·0	17·44	94·81	0·127	2·08	0·44
	4·40	515·5	28·50	82·52	0·126	1·97	0·45
	4·14	480·5	37·22	72·49	0·090	1·85	0·34
	3·89	446·1	44·84	63·18	0·114	1·74	0·48

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	$[O_2]$	$[Cl_2]$	$[HCl]$	$[H_2]$	$\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$	p	$k_{th.}$
Versuch 18	1·00	196·7	6·59	221·7	0·335	1·05	0·58
$t = 220·2°$ C	0·94	178·3	19·22	201·8	0·228	0·99	0·41
Luftzusatz	0·88	160·9	30·74	183·2	0·210	0·94	0·41
	0·83	145·4	41·05	166·6	0·205	0·90	0·43
	0·78	130·4	51·52	150·2	0·236	0·86	0·62
	0·74	117·9	61·58	136·7	0·174	0·83	0·50
Versuch 19	1·00	197·4	5·22	197·4	0·348	1·00	0·65
$t = 221·5°$ C	0·92	173·6	19·88	173·6	0·345	0·93	0·71
Luftzusatz	0·89	158·8	37·05	158·8	0·256	0·91	0·58
	0·84	143·4	47·97	143·4	0·191	0·88	0·47
	0·78	128·4	57·30	128·4	0·230	0·83	0·62
Versuch 20	1·00	97·27	5·43	97·27	0·136	0·50	0·40
$t = 220·5°$ C	0·92	84·37	15·28	84·37	0·105	0·47	0·36
	0·85	73·91	23·76	73·91	0·093	0·44	0·35
	0·79	64·49	29·78	64·49	0·083	0·43	0·36
	0·75	56·80	36·55	56·80	0·074	0·41	0·37

Tabelle 3. Versuche mit vergrößerter relativer Oberfläche.

	$[O_2]$	$[Cl_2]$	$[HCl]$	$[H_2]$	$\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$	p	$k_{th.}$
Versuch 23	1·00	285·2	28·52	285·2	0·738	1·52	2·88
$t = 220·4°$ C	0·90	231·0	79·02	231·0	0·516	1·42	2·48
	0·81	185·9	115·3	185·9	0·419	1·31	2·41
	0·73	148·2	141·5	148·2	0·344	1·21	2·37
Versuch 24	5·00	293·4	13·13	293·4	0·372	1·51	2·89
$t = 220·7°$ C	4·50	250·4	42·70	250·4	0·330	1·39	2·98
	4·14	214·0	72·79	214·0	0·318	1·49	3·21
	3·81	182·6	93·01	182·6	0·234	1·23	2·68
Versuch 25	10·00	294·5	11·07	294·5	0·235	1·50	3·13
$t = 220·3°$ C	9·11	258·2	30·48	258·2	0·206	1·39	2·72
	8·37	227·2	48·29	227·2	0·173	1·30	2·52
	7·70	199·0	64·37	199·0	0·164	1·21	2·50
Versuch 26	1·00	94·65	11·69	94·65	0·356	0·51	3·10
$t = 220·4°$ C	0·90	74·83	31·43	74·83	0·241	0·51	2·64
	0·82	58·93	48·31	58·93	0·177	0·46	2·44
	0·75	45·73	58·77	45·73	0·129	0·42	2·26
Versuch 27	1·00	582·8	34·40	82·80	0·944	2·14	3·19
$t = 220·6°$ C	0·90	493·2	93·39	43·32	0·629	2·07	3·27
	0·82	425·1	131·01	16·04	0·345	1·89	3·25

Tabelle 4. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten q.

Versuch	° C	$[O_2]$	$[Cl_2]$	$[HCl]$	$[H_2]$	$\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$	p	$k_{th.}$	q
28	206·7	1·00	295·0	9·92	295·0	0·301	1·51	1·24	1·6
	217·0	0·83	204·8	92·57	204·8	0·393	1·33	2·01	2·6
	229·3	0·72	127·2	277·9	127·2	0·688	1·23	6·23	
29	209·6	10·00	296·8	6·46	296·8	0·100	1·52	1·37	2·1
	219·0	8·36	237·4	26·78	237·4	0·207	1·27	2·66	2·5
	229·0	7·16	176·9	75·97	176·9	0·421	1·14	6·59	

gegeben. Innerhalb jeder einzelnen Reihe ist der Abfall der Geschwindigkeit gering, meist noch kleiner als der linearen Abhängigkeit vom Chlordruck entspricht. Diese lineare Abhängigkeit deutet, wie schon CHRISTIANSEN betont hat, auf den Ursprung der Ketten in der adsorbierten Schicht, während bei einer Entstehung der Ketten im Gasraum die Abhängigkeit vom Quadrat der Chlorkonzentration zu erwarten wäre. Daß ferner Chlorwasserstoff nicht wesentlich hemmend wirkt, ist aus Versuch 22 in der gleichen Tabelle zu ersehen. Beim Vergleich der Versuchsreihen mit verschiedenem Sauerstoffzusatz (1 mm in Versuch 1 und 2, 1·4 mm in Versuch 5, 3 mm in Versuch 6, 5 mm in Versuch 7 und 10 mm in Versuch 8) und auch einer Versuchsreihe ohne jeden Sauerstoffzusatz (Versuch 21) sieht man, daß die Geschwindigkeit mit steigendem Sauerstoffzusatz sinkt, aber viel schwächer als der Proportionalität entspricht, und daß diese Abweichung von der Proportionalität um so größer ist, je geringer der zugesetzte Sauerstoffdruck ist. Dies ist in völligem Einklang mit der Vorstellung, daß die Hemmung der Reaktion außer durch die Reaktion mit Sauerstoff auch noch auf anderem Weg erfolgt. Wenn dies an der Wand geschieht, so muß eine Vergrößerung der relativen Oberfläche auch die Hemmung vergrößern. Bei geringem Sauerstoffzusatz wird also die Geschwindigkeit bei Vergrößerung der relativen Oberfläche nicht wesentlich steigen, obzwar die Entstehung der Ketten ja entsprechend der Oberfläche vermehrt werden muß; erst bei größerem Sauerstoffzusatz wird die Steigerung merklich werden. In Tabelle 3 sind Versuchsreihen wiedergegeben, bei denen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf das Dreifache erhöht war[1]); ein Vergleich der Geschwindigkeit von Versuch 1

[1]) Das hierzu benutzte Reaktionsgefäß bestand aus vier Glasröhren von je etwa 3 cm Durchmesser und 15 cm Länge. Sie waren durch ein Kreuzstück von ähnlicher Weite der Äste verbunden, und in diesem endete die Verbindungskapillare.

und 2 (Tabelle 1) mit der von Versuch 23 (Tabelle 3) einerseits und der von Versuch 8 (Tabelle 1) mit der von Versuch 25 (Tabelle 3) andererseits, bestätigt diese Voraussetzung. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, diese Annahmen — Entstehung der Ketten an der Wand, Abbruch der Ketten sowohl an der Wand, als auch mit Sauerstoff im Gasraum — der Ableitung der Geschwindigkeitskonstanten zugrunde zu legen.

Reaktionsmechanismus und Geschwindigkeitskonstante.

Die Ableitung geht zunächst von der naheliegenden Voraussetzung aus, daß für die photochemische und die thermische Reaktion der Atomkettenmechanismus in gleicher Weise gilt. Dann müssen die folgenden Reaktionen in Betracht gezogen werden[1]):

1.	W_{Cl_2}	$= 2\,Cl$
2.	$Cl + H_2$	$= HCl + H$
3.	$H + Cl_2$	$= HCl + Cl$
3a.	$H + HCl$	$= H_2 + Cl$
4'.[2])	$Cl + O_2$	$= ClO_2$
5.	$H + O_2 + HCl$	$= HO_2 + HCl^*$
6.	$H + O_2 + H_2$	$= HO_2 + H_2^*$
7.	$H + O_2 + Cl_2$	$= HO_2 + Cl_2^*$
8.	$H + O_2 +$ Wand	$= HO_2 +$ Wand
9.	$H +$ Wand	$= W_H$
10.	$Cl +$ Wand	$= W_{Cl}$.

Reaktion 3a kann nicht als Hemmung betrachtet werden, worauf schon vor längerer Zeit M. Polanyi hingewiesen hat, da ja die Kette durch das Cl-Atom fortgesetzt wird. Da jetzt überdies festgestellt wurde[3]), daß k_{3a} bei 110° C nur etwa $^1/_{100}$ von k_3 beträgt, kann die Reaktion 3a für die Ableitung von vornherein vernachlässigt werden. Es ergibt sich dann in bekannter Weise aus der Annahme stationärer Konzentrationen für die Kettenträger:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 0 = 2\,k_1 W_{Cl_2} + k_3[H][Cl_2] - k_2[Cl][H_2] - k_4'[Cl][O_2] - k_{10} W[Cl], \quad (1)$$

woraus

$$[Cl] = \frac{2\,k_1 W_{Cl_2} + k_3[H][Cl_2]}{k_2[H_2] + k_4'[O_2] + k_{10} W} = \frac{1}{k_2[H_2]} \cdot \frac{2\,k_1 W_{Cl_2} + k_3[H][Cl_2]}{1 + \frac{k_4'[O_2] + k_{10} W}{k_2[H_2]}} \quad (2)$$

[1]) Bodenstein, M. und Schenk, P. W., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420.
[2]) Gleichung (4') wird später (S. 413) durch eine andere Gleichung (4) ersetzt werden. [3]) Diss. Sommer. Berlin 1934.

und ebenso

$$\frac{dH}{dt} = 0 = k_2[Cl][H_2] - k_3[H][Cl_2] - k_5[H][O_2][HCl] - k_6[H][O_2][H_2] - k_7[H][O_2][Cl_2] - k_8 W[H][O_2] - k_9 W[H]. \quad (3)$$

Setzt man hierin (1) ein, so folgt

$$\frac{2k_1 W_{Cl_2} + k_3[H][Cl_2]}{1 + \frac{k_4'[O_2] + k_{10}W}{k_2[H_2]}} = k_3[H][Cl_2] + k_5[H][O_2][HCl] + k_6[H][O_2][H_2] + k_7[H][O_2][Cl_2] + k_8 W[H][O_2] + k_9 W[H]$$

und weiter

$$2k_1 W_{Cl_2} = k_5[H][O_2][HCl] + k_6[H][O_2][H_2] + k_7[H][O_2][Cl_2] + k_8 W[H][O_2] + k_9 W[H] + \frac{k_4'[O_2] + k_{10}W}{k_2[H_2]}\{k_3[H][Cl_2] + k_5[H][O_2][HCl] + k_6[H][O_2][H_2] + k_7[H][O_2][Cl_2] + k_8 W[H][O_2] + k_9 W[H]\}.$$

Im Klammerausdruck kann man nun die fünf kettenabbrechenden Reaktionen gegenüber der Reaktion $k_3[H][Cl_2]$, die die Kette fortpflanzt, vernachlässigen und erhält dann:

$$2k_1 W_{Cl_2} = [H]\left\{\frac{k_3 \cdot k_4'}{k_2} \cdot \frac{[O_2][Cl_2]}{[H_2]} + \frac{k_3 \cdot k_{10} W}{k_2} \cdot \frac{[Cl_2]}{[H_2]} + k_5[O_2][HCl] + k_6[O_2][H_2] + k_7[O_2][Cl_2] + k_8 W[O_2] + k_9 W\right\}$$

woraus (4)

$$[H] = \frac{2k_1 W_{Cl_2}}{[O_2]\cdot\left\{\frac{k_3 k_4'}{k_2}\cdot\frac{[Cl_2]}{[H_2]} + k_5[HCl] + k_6[H_2] + k_7[Cl_2] + k_8 W\right\} + k_9 W\left\{1 + \frac{k_3 k_{10}}{k_2 k_9}\cdot\frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right\}}.$$

In Gleichung (1) kann man nun wieder Ursprung und Ende der Kette gegenüber der Kettenfortpflanzung vernachlässigen und erhält dann

$$k_3[H][Cl_2] = k_2[Cl][H_2].$$

Daraus folgt, da

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2],$$

$$\frac{d[HCl]}{dt} = 2k_3[H][Cl_2] \quad (5)$$

und beim Einsetzen von (4)

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{2k_1 k_3 \cdot 2W_{Cl_2}\cdot[Cl_2]}{[O_2]\cdot\left\{\frac{k_3 k_4'}{k_2}\cdot\frac{[Cl_2]}{[H_2]} + k_5[HCl] + k_6[H_2] + k_7[Cl_2] + k_8 W\right\} + k_9 W\left\{1 + \frac{k_3 k_{10}}{k_2 k_9}\cdot\frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right\}}$$

oder auch (6)

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{(4k_1 k_3 \cdot W_{Cl_2}/k_5)\cdot[Cl_2]}{[O_2]\cdot\left\{\frac{k_3 k_4'}{k_2 k_5}\cdot\frac{[Cl_2]}{[H_2]} + [HCl] + \frac{k_6}{k_5}[H_2] + \frac{k_7}{k_5}[Cl_2] + \frac{k_8 W}{k_5}\right\} + \frac{k_9 W}{k_5}\left\{1 + \frac{k_3 k_{10}}{k_2 k_9}\cdot\frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right\}}.$$

Die Konstanten dieser Gleichung sind nun zum großen Teil aus dem Mechanismus der photochemischen Reaktion bekannt, für k_2 und k_3 folgen aus mehreren Untersuchungen[1]) die Werte 10^{-4} und 10^{-2} (für k_2 und k_3 sind hier die Zweierstoßausbeuten gesetzt und zwar jeweils nur der temperaturabhängige Faktor, also ohne Berücksichtigung des sterischen Faktors), für die Ermittelung von k_4, k_5, k_6 und k_7 sind wir den freundlichen Mitteilungen von Herrn Prof. Bodenstein zu Dank verpflichtet, wie noch im einzelnen ausgeführt werden soll, und k_8, k_9 und k_{10} sind als Konstanten von Wandreaktionen in jedem Fall besonders zu bestimmen. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß das Gleichung (6) zugrunde liegende Reaktionsschema von zehn Gleichungen unvollständig ist, da über die weiteren Reaktionen von HO_2 darin nichts ausgesagt wird; diese Reaktionen sind aber belanglos, wenn man mit Bodenstein und Schenk[2]) annimmt, daß durch die Folgereaktionen in jedem Fall noch eine weitere Kette abgebrochen wird, sei es durch die Bildung von ClO_2 oder durch die Bildung von H_2O_2[3]) und dessen weitere Reaktion mit Cl-Atomen. Es können allerdings noch Komplikationen eintreten, wenn nämlich H_2O_2 in einer Wandreaktion zersetzt wird, ohne weitere Ketten abzubrechen, aber bei den wenig extremen Bedingungen unserer Versuche würde sich dies nicht stark auswirken und wir können so mit dem vereinfachten Schema arbeiten.

In diesem Schema ist nun nach einem uns von Herrn Prof. Bodenstein freundlich mitgeteilten Vorschlag von H. Launer, Reaktion 4′:

$$Cl + O_2 = ClO_2$$

durch die Reaktion 4:

$$Cl + O_2 + HCl = HO_2 + Cl_2$$

zu ersetzen.

Die Einführung dieser Reaktion an Stelle von Reaktion 4′ erklärt die sonst unverständliche Tatsache, daß bei der Phosgenbildung O_2 keine Cl-Atome wegfängt. An Stelle von Gleichung (6) tritt demnach die folgende:

$$\text{(6a)}\quad d[HCl]/dt = \frac{(4\,k_1 k_3 \cdot W_{Cl_2}/k_5)\cdot[Cl_2]}{[O_2]\cdot\left\{\frac{k_3 k_4}{k_2 k_5}\cdot\frac{[Cl_2][HCl]}{[H_2]} + [HCl] + \frac{k_6}{k_5}[H_2] + \frac{k_7}{k_5}[Cl_2] + \frac{k_8 W}{k_5}\right\} + \frac{k_9 W}{k_5}\left\{1 + \frac{k_3 k_{10}}{k_2 k_9}\cdot\frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right\}}.$$

Aus den Versuchen von Thon[4]) haben wir nun den Quotienten $k_3 k_4/k_2 k_5$ zu 0·15 bei Zimmertemperatur ermittelt, wobei wir für die Konstante der Wandreaktion $k_8 W$ — mit Ausnahme der Anfangsversuche — den Wert 500 k_5 eingesetzt haben (unter den Thonschen Versuchsbedingungen, Sauerstoffzusatz und Zimmertemperatur, sind die Wandreaktionen der Atome, also Gleichung (9) und (10) zu vernachlässigen, wie sich aus der von ihm gefundenen genauen Proportionalität der Reaktionshemmung mit dem Sauerstoffdruck ergibt) und für das Verhältnis der Dreierstoßkonstanten mit HCl, H_2 und Cl_2: $k_5 : k_6 : k_7 = 1 : 0·25 : 0·15$. Dieses Verhältnis ist ein vorläufiges Ergebnis der Launerschen Versuche, dessen Mit-

[1]) Vgl. Bodenstein, M. und Winter, E., Abh. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. (I) **1936**. [2]) Bodenstein, M. und Schenk, P. W., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420. [3]) Vgl. Kornfeld, G., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 236. [4]) Thon, N., Z. physik. Chem. **124** (1926) 327.

teilung wir wiederum der Freundlichkeit Herrn Prof. BODENSTEINS zu danken haben. Mit diesen Daten sind nun im folgenden die Konstanten für einige Versuchsreihen von THON berechnet und mit den von ihm angegebenen Konstanten verglichen.

Versuch 13. Anfangskonzentration: 471 mm H_2, 244 mm Cl_2, 0·04 mm O_2.

$k/[O_2]$	$k/[O_2]\cdot 10^3$ bei THON
1·9	2·4
2·1	2·4
2·2	2·5
2·4	2·5
2·5	2·4
2·3	2·4
3·3	3·6

Versuch 14. Anfangskonzentration: 481 mm H_2, 211 mm Cl_2, 0·028 mm O_2.

$k/[O_2]$	$k/[O_2]\cdot 10^3$ bei THON
2·2	3·3
2·4	3·3
3·1	3·3
3·3	3·3
7·1	4·8

Versuch 8. Anfangskonzentration: 157 mm H_2, 529 mm Cl_2, 0·97 mm O_2.

$k\cdot 10^2/[O_2]$	$k\cdot 10^5/[O_2]$ bei THON
4·8	10·0
5·1	10·1
6·0	9·9
6·2	10·2
5·4	9·6
5·7	10·3
5·1	9·8

Versuch 15. Anfangskonzentration: 171 mm H_2, 538 mm Cl_2, 3·45 mm O_2.

$k\cdot 10^2/[O_2]$	$k\cdot 10^4/[O_2]$ bei THON
1·47	1·61
1·66	1·71
1·78	1·67
1·71	1·66
1·58	1·72
1·49	1·70

Aus den Versuchen von BODENSTEIN und SCHENK läßt sich ferner die Größenordnung der Dreierstoßkonstante für $H+O_2+M$ zu etwa $10^{8\cdot4}$ für Mol/Liter und Sekunden bestimmen und in ausgezeichneter Übereinstimmung damit ist eine Berechnung, die Herr Prof. BODENSTEIN kürzlich an den Versuchen von FRANKENBURGER und KLINCKHARDT[1]) angestellt hat, die bei Wasserstoffüberschuß vorgenommen sind; das Ergebnis hat er uns freundlicher Weise mitgeteilt: $\mathbf{10^{8\cdot30}}$ für Mol/Liter und Sekunden. Dies ergibt bei Annahme einer Stoßzahl von $10^{11\cdot47}$ pro Sekunde für $H+O_2$ eine Ausbeute von $6\cdot77\cdot10^{-4}$ für Mol/Liter. Bezieht man sie auf 1 mm, so muß man noch durch $25\cdot760$ dividieren und es ergibt sich $3\cdot55\cdot10^{-8}$ als Zweierstoß**ausbeute** bei 1 mm Druck des Dreierstoßpartners — aber hierin ist noch der sterische Faktor für $H+O_2$ enthalten, während für k_2 und k_3 der sterische Faktor schon in die Stoßzahl der Zweierstöße einbezogen war. Um k_6 mit k_2 und k_3 vergleichbar zu machen, muß deshalb die Stoßausbeute noch mit dem sterischen Faktor $10^{1\cdot5}$ multipliziert werden, so daß $\mathbf{k_6 = 1\cdot25\cdot10^{-6}}$ wird, d. h. k_6 liegt zwischen $1\cdot10^{-6}$ und $2\cdot10^{-6}$; entsprechend dem angenommenen Verhältnis zwischen k_5 und k_6 muß k_5 dann zwischen $4\cdot10^{-6}$ und $8\cdot10^{-6}$ liegen.

[1]) FRANKENBURGER und KLINCKHARDT, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 421.

Für die in Gleichung (6a) vorkommenden Konstanten wurden so schließlich die folgenden Werte eingesetzt:

$$k_2 = 10^{-4} \qquad k_5 = 6{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$$
$$k_3 = 10^{-2} \qquad k_6 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$$
$$k_4 = 10^{-8} \qquad k_7 = 1 \cdot 10^{-6}.$$

Diese Konstanten bedeuten, wie nochmals betont werden soll, Zweierstoßausbeuten unter Fortlassung des sterischen Faktors der bei allen gleichgesetzt wurde und sich deswegen weghebt weil immer nur die Verhältnisse zweier Konstanten in der Gleichung vorkommen. Sie sind — soweit sie für Dreierstöße gelten — auf den Druck von 1 mm *Hg* des Dreierstoßpartners bezogen.

k_8 oder vielmehr $k_8 W$ ist erst aus den Versuchen zu bestimmen, ebenso wie $k_9 W$ und k_{10}/k_9. Die empirisch zu ermittelnde Geschwindigkeitskonstante der thermischen Reaktion $k_{\text{th.}} = \frac{4 k_1 k_3 \cdot W_{Cl_2}}{k_5}$ ergibt sich dann aus der Gleichung (6a), wobei allerdings die für Zimmertemperatur angegebenen Werte der Konstanten noch auf 220° C umgerechnet werden müssen. Da es sich in der Gleichung um Quotienten von Konstanten handelt, kann die Änderung der Stoßzahl mit der Temperatur vernachlässigt werden; dann kann man für die Dreierstoßkonstanten k_5, k_6 und k_7 Temperaturunabhängigkeit voraussetzen — und versuchsweise auch für k_4. Für k_2 und k_3 ist die Temperaturabhängigkeit bekannt[2]). Es ist $k_2 \sim 10^{-\frac{6000}{4{\cdot}57\,T}}$ und $k_3 \sim 10^{-\frac{2600}{4{\cdot}57\,T}}$; dann ist bei Zimmertemperatur $k_2 = 0{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$, $k_3 = 1 \cdot 10^{-2}$ und bei 220° C $k_2 = 0{\cdot}24 \cdot 10^{-2}$, $k_3 = 0{\cdot}71 \cdot 10^{-1}$. Das Verhältnis k_3/k_2 beträgt demnach bei Zimmertemperatur etwa 300 und bei 220° C etwa 30, sinkt also auf etwa $^1/_{10}$. Dann muß — bei Temperaturunabhängigkeit von k_4 — statt des Faktors 0·15 für $[HCl][Cl_2]/[H_2]$ 0·015 verwendet werden. Setzt man die hier angeführten Werte in Gleichung (6) ein, so ergibt sich zur Berechnung der Versuche:

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{th.}} = & \frac{1}{[Cl_2]} \cdot \frac{\Delta [HCl]}{\Delta t} \\ & \cdot \left\{ [O_2] \left(0{\cdot}015 \frac{[HCl][Cl_2]}{[H_2]} + [HCl] + 0{\cdot}25 [H_2] + 0{\cdot}15 [Cl_2] + \frac{k_8 W}{k_5} \right) \right. \\ & \left. + \frac{k_9 W}{k_5} \left(1 + \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{k_{10}}{k_9} \cdot \frac{[Cl_2]}{[H_2]} \right) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

[2]) Bodenstein und Winter, loc. cit.; vgl. auch Hertel, E., Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 325.

Die Versuchsergebnisse.

Mit Hilfe der in den Tabellen 1 bis 3 dargestellten Versuche ist nun die Auswertung von Gleichung (7) durchgeführt worden. Für $k_8 W/k_5$ wurde der Wert 30 gefunden, für $k_9 W/k_5$ der Wert 208; in den Versuchen von Tabelle 3, bei denen ein Gefäß mit der dreifachen relativen Oberfläche verwendet wurde, wurde demgemäß für beide der dreifache Wert eingesetzt: 90 für $k_8 W/k_5$ und 624 für $k_9 W/k_5$. Durch Variation des Verhältnisses von Chlor und Wasserstoff (Tabelle 2) bei geringem Sauerstoffzusatz wurde der Faktor für $k_9 W/k_5$ zu $\left(1 + 0{\cdot}2 \frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right)$ festgestellt und der gleiche Ausdruck in den Versuchen von Tabelle 3 (Versuch 27) bestätigt, bei denen der Wandabbruch neben dem Abbruch durch Sauerstoff eine noch größere Rolle spielt. Die Bedeutung dieses Befundes soll, ebenso wie die der anderen Ergebnisse erst im nächsten Abschnitt erörtert werden — hier handelt es sich zunächst um die formale Lösung. Bei der Variation des Verhältnisses von Chlor und Wasserstoff in Versuchen mit größerem Sauerstoffzusatz (Tabelle 2, Versuch 15, 16, 17) stellte sich ferner heraus, daß der Faktor 0·015 vor $[HCl][Cl_2]/[H_2]$ wesentlich zu klein war — statt dessen wurde 0·15 gefunden. Es zeigte sich schließlich auch noch eine Abhängigkeit vom Gesamtdruck, die leicht zu verstehen ist, wenn man bedenkt, daß sowohl die Diffusion der Atome von der Wand — also der Ursprung der Ketten —, als die Diffusion der Atome zur Wand — also der Kettenabbruch — durch höheren Gasdruck gehemmt werden muß. Bei Versuchen ohne Sauerstoffhemmung würden diese beiden Einflüsse sich aufheben, erst bei Sauerstoffzusatz werden sie bemerkbar werden. Wenn A der Kettenbildung an der Wand proportional ist, B ihrem Abbruch und C der Sauerstoffhemmung, wenn ferner p eine Größe bedeutet, die dem diffusionshemmenden Druck proportional ist, so wird dann die Geschwindigkeit der Reaktion sich gemäß dem folgenden Ausdruck ändern:

$$\frac{A/p}{C + B/p}$$

oder

$$\frac{A}{pC + B}$$

Für die Berechnung von p wurde die diffusionshemmende Wirkung von Chlor und Chlorwasserstoff gleichgesetzt, die von Wasserstoff halb so groß angenommen und der Druck auf 300 mm als Einheit

bezogen. Wenn P den Druck des Gases in Millimeter bedeutet, dann ist

$$p = \frac{P_{Cl_2} + P_{HCl}}{300} + \frac{1}{2} \cdot \frac{P_{H_2}}{300}.$$

In den Tabellen 1 bis 3 ist p in der vorletzten Spalte angegeben und in Tabelle 4 in der drittletzten. Die Variation von p innerhalb einer Versuchsreihe ist nicht sehr groß und auch von Versuch zu Versuch betrachtet sind die Grenzen eng; der höchste erreichte Wert ist 2·2 und der niedrigste 0·4, doch ist bei den niederen Drucken C klein gegenüber B, so daß nur in einem verhältnismäßig kleinen Druckbereich die dem Druck proportionale Diffusionshemmung nachgewiesen werden konnte. In der letzten Spalte der Tabelle 1 bis 3 und der vorletzten von Tabelle 4 sind die Konstanten angegeben. Sie sind für Tabelle 1 und 2 nach der Gleichung berechnet:

$$\left.\begin{aligned} k_{\text{th.}} = {} & \frac{1}{[Cl_2]} \cdot \frac{\Delta[HCl]}{\Delta t} \\ & \cdot \left\{[O_2] \cdot p \left(0{\cdot}15 \frac{[HCl][Cl_2]}{[H_2]} + [HCl] + 0{\cdot}25 [H_2] + 0{\cdot}15 [Cl_2] + 30\right) \right. \\ & \left. + 208 \left(1 + 0{\cdot}2 \frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right)\right\}. \end{aligned}\right| \quad (8)$$

Für die Versuche in den Tabellen 3 und 4 gilt dieselbe Gleichung, nur ist 90 für 30 zu setzen und 624 statt 208 (siehe S. 416).

Die Konstanten zeigen im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung; auffallend ist, daß auch hier wieder, wie auch bei anderen Untersuchungen der Chlorwasserstoffbildung, der Anfangswert in den einzelnen Versuchsreihen oft zu hoch ist — dies ist besonders ausgeprägt bei den Versuchen, wo der Sauerstoffzusatz durch Zufuhr von Zimmerluft erfolgte (was bei den Versuchen immer ausdrücklich bemerkt ist) und auch die Schwankungen sind hier meist größer. Jedenfalls sind die Abweichungen nicht systematisch, wie sich bei Vergleich der Versuchsreihen zeigt, die unter identischen Bedingungen angestellt sind. In Tabelle 5 sind die Mittelwerte der Konstanten der Tabelle 1 und 2 zusammengestellt und auf 220° C bezogen; dafür ist einmal der Temperaturkoeffizient 2·0 benutzt, der sich als Mittel aus der Versuchsreihe 28 ergibt (Tabelle 4) und daneben 2·3 als Mittel aus Versuch 29. In gleicher Weise sind die Versuchsergebnisse aus Tabelle 3 in Tabelle 6 dargestellt. In Tabelle 5 ergeben die reduzierten Konstanten den Wert 0·56 bzw. 0·54 mit der größten Abweichung von ±0·12, nur die Versuche 12 und 20 zeigen wesentlich niedrigere Werte, ohne daß sich aus den Versuchen ein

Hinweis auf die Ursache dieser Abweichung ergab. Sie sind in die Mittelwertsbildung nicht einbezogen. In Tabelle 6 ergeben die reduzierten Konstanten den Wert 2·54 bzw. 2·48 mit der größten Abweichung von ± 0·29. Darnach sollte sich bei Erniedrigung der relativen Oberfläche auf ein Drittel die Konstante 0·84 ergeben, während 0·55 gefunden wurde.

Tabelle 5.

Versuchsnummer	Versuchstemperatur °C	$k_{th.}$	$k_{th.}$ bei 220·0° C	
			$q = 2·3$	$q = 2·0$
1	221·2	0·76	0·54	0·58
2	220·5	0·72	0·64	0·65
4	220·7	0·58	0·49	0·50
5	220·7	0·64	0·53	0·55
6	220·6	0·72	0·62	0·63
7	220·9	0·77	0·61	0·63
8	220·6	0·77	0·64	0·68
9	220·0	0·62	0·62	0·62
10	220·0	0·58	0·58	0·58
11	220·3	0·54	0·50	0·51
12	221·0	(0·34)	(0·26)	(0·27)
13	220·5	0·65	0·57	0·59
14	221·2	0·67	0·48	0·51
15	221·0	0·69	0·53	0·55
16	221·0	0·63	0·48	0·50
17	220·5	0·47	0·41	0·42
18	220·2	0·49	0·46	0·47
19	221·5	0·63	0·41	0·44
20	220·5	(0·37)	(0·33)	(0·33)
21	220·0	0·60	0·60	0·60
22	221·3	0·75	0·55	0·57
		Mittel:	**0·54**	**0·56**

Tabelle 6.

Versuchsnummer	Versuchstemperatur °C	$k_{th.}$	$k_{th.}$ bei 220·0° C	
			$q = 2·3$	$q = 2·0$
23	220·4	2·53	2·30	2·33
24	220·7	2·94	2·47	2·53
25	220·3	2·74	2·55	2·58
26	220·4	2·61	2·27	2·40
27	220·6	3·27	2·81	2·87
		Mittel:	**2·48**	**2·54**

Erörterung der Ergebnisse.

Im folgenden soll nun versucht werden, die erhaltenen Ergebnisse zu deuten.

Betrachtet man die Tatsache, daß von Zimmertemperatur bis 220° der Quotient k_4/k_5 auf den zehnfachen Betrag steigt, so ergibt sich

daraus ein entsprechend positiver Temperaturkoeffizient von k_4, da keinerlei Grund zu der Annahme eines negativen von k_5 besteht. Da die gefundene Steigerung einer Wärmetönung von etwa 3 kcal entspricht, bedeutet das für die von LAUNER eingeführte Reaktion:

$$4.\ Cl + O_2 + HCl = HO_2 + Cl_2 - 3\ \text{kcal}.$$

Daraus läßt sich[1]) unter der Voraussetzung, daß die -3 kcal ganz negative Reaktionswärme sind und keine Aktivierungswärme enthalten, die Bildungswärme des HO_2 zu 41 kcal bestimmen, die somit nur 3 kcal unter dem von BODENSTEIN und SCHENK angenommenen Maximalwert liegt. Für die Folgereaktionen ergibt sich dann:

$$HO_2 + Cl_2 = HCl + ClO_2 - 1\ \text{kcal}^{2)},$$
$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H - 3\ \text{kcal}^{3)}$$

und

$$HO_2 + HCl = H_2O + ClO - 3\ \text{kcal}$$

oder

$$HO_2 + HCl = H_2O_2 + Cl - 2\ \text{kcal}^{3)}.$$

Weiter sieht man, daß bei 220° C die hemmende Wandreaktion mit der Hemmung durch Sauerstoff bei Drucken kommensurabel wird, bei denen bei Zimmertemperatur die Wandreaktion völlig verschwindet, wobei noch hinzukommt, daß die relative Oberfläche der beiden in unseren Versuchen verwendeten Reaktionsgefäße im Vergleich mit den sonst verwendeten Reaktionsgefäßen klein war. Für die Rolle, die die Wand bei der Hemmung spielt, ist nun ferner der Ausdruck $\left(1 + 0{\cdot}2\,\frac{[Cl_2]}{[H_2]}\right)$ in Gleichung (8) sehr aufschlußreich. Ein Vergleich mit Gleichung (7) zeigt, daß 0·2 hier für das Produkt $\frac{k_3}{k_2}\cdot\frac{k_{10}}{k_9}$ steht. Für k_3/k_2 ist bei 220° etwa 30 zu setzen, somit wird $k_{10}/k_9 = 1/150$, d. h. k_9 ist 150mal so groß wie k_{10}; k_9 und k_{10} bedeuten aber die Ausbeuten der beim Aufprallen auf die Wand eingefangenen Wasserstoff- bzw. Chloratome, und es ergibt sich daraus, daß die Ausbeute der Wandstöße bei den Wasserstoffatomen, ihr Akkommodationskoeffizient, rund 100mal so groß ist wie bei den Chloratomen. Das widerspricht nun völlig den Ergebnissen, die BODENSTEIN und WINTER[4]) bei Zimmertemperatur am Chlorknallgas gewonnen haben. An völlig sauerstoffreien Gasen, in denen die Hemmung nur durch

[1]) Vgl. BONHOEFFER, K. F. und HARTECK, P., Grundlagen der Photochemie. Tabelle 5 und 6. S. 79 und 80. [2]) Mit der Annahme von BODENSTEIN und SCHENK, daß $Cl + O_2 = ClO_2 - 4$ kcal, im Einklang mit dem neuerdings angenommenen Wert von $-32{\cdot}5$ kcal für $\frac{1}{2}\,Cl_2 + O_2 = ClO_2$. [3]) Vgl. KORNFELD, G., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 236. [4]) BODENSTEIN und WINTER, loc. cit.

die Wand erfolgt, haben die Verfasser festgestellt, daß die durch Einstrahlung erzeugten Ketten allein durch das Verschwinden der Chloratome abgebrochen werden. Aus dem Verlauf ihrer Versuche läßt sich erkennen, daß der Anteil der Wasserstoffatome an der Hemmung sicher weniger als 1/200 des Anteiles der Chloratome betrug. Bei äquivalenter Konzentration von Chlor und Wasserstoff ist nun bei Zimmertemperatur die Konzentration der Wasserstoffatome 1/300 von der der Chloratome, entsprechend dem Verhältnis k_2/k_3. Wäre ihr Akkommodationskoeffizient 100mal so groß, so hätten Chloratome und Wasserstoffatome in etwa gleicher Weise Anteil an der Hemmung. Daß die Wirkung der Wasserstoffatome überhaupt nicht festzustellen war, bedeutet demnach, daß der Akkommodationskoeffizient der Wasserstoffatome bei Zimmertemperatur keinesfalls größer ist als der der Chloratome[1]). Die Versuche von Bodenstein und Winter sind nun allerdings in einem Reaktionsgefäß mit Silberwänden ausgeführt worden, die mit Chlorsilber bedeckt waren, aber ein Vergleich ihrer Versuchsresultate mit sehr ähnlichen Resultaten, die früher von Bodenstein und Unger[2]) in Gefäßen aus Quarzglas erhalten worden waren, zeigt, daß die Natur des Wandmaterials keinen wesentlichen Einfluß hat. (Eine besondere Vorbehandlung der Wand kann hingegen sehr entscheidende Wirkung haben, wie weiter unten bei Besprechung der „trockenen Versuche" gezeigt werden soll.)

Aus dem Vergleich nun der erwähnten Untersuchungen mit unseren Versuchen bei 220° geht zunächst hervor, daß mit steigender Temperatur die Akkommodationskoeffizienten der beiden Atomarten sich in verschiedener Weise ändern. Daß die Ausbeute der Wandstöße überhaupt mit steigender Temperatur sich erhöht, läßt sich, wie schon erwähnt, ganz roh aus der Tatsache ersehen, daß bei 220° und äquivalenten Drucken von Chlor und Wasserstoff von je 300 mm die Hemmung durch die Wandreaktion in einem Rundkolben von 3 Liter Inhalt ungefähr den gleichen Betrag erreicht wie die Hemmung durch 1 mm Sauerstoffzusatz. Der Einfluß des Gesamtdruckes weist ebenfalls in gleicher Richtung: Die Ausbeute der erfolgreichen Stöße an der Wand war bei unseren Versuchen jedenfalls

[1]) Durch Vergleich der Zahl der pro Sekunde erfolgenden Wandstöße der Chloratome mit der gefundenen Zahl der Kettenabbrüche haben Bodenstein und Winter den Akkommodationskoeffizienten zu $^1/_{6000}$ bestimmt. [2]) Bodenstein, M. und Unger, W., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 253.

so groß, daß die Konzentration an der Wand merklich vermindert wurde, so daß die Diffusion für die Reaktionsgeschwindigkeit Bedeutung gewann. Im Gegensatz dazu konnten Bodenstein und Winter keinen Einfluß der Diffusion feststellen.

Nun soll zunächst die Zahl der Kettenursprünge ermittelt werden, die sich aus den Versuchen ergibt, und mit der Zahl verglichen werden, die errechnet wird, wenn man aus der Aktivierungswärme der Reaktion die Zahl der an der Wand dissoziierenden Chlormoleküle bestimmt. Der Mittelwert der Konstanten $k_{\mathrm{th.}}$ in Tabelle 5 ist etwa 0·56. Bedenkt man, daß (für Versuche mit überwiegender Sauerstoffhemmung)

$$\frac{\Delta [HCl]}{\Delta t} = k_{\mathrm{th.}} \frac{[Cl_2]}{[O_2]\{[HCl] + \cdots\}},$$

so sieht man, daß zur Umrechnung für Mol/Liter pro Sekunde $k_{\mathrm{th.}}$ mit $\left(\frac{1}{760 \cdot 40{\cdot}5}\right)^2 \cdot \frac{1}{60}$ multipliziert werden muß. Nun ist $k_{\mathrm{th.}} = \frac{4\, k_1 W_{Cl_2} \cdot k_3}{k_5}$ oder $k_1 W_{Cl_2} = k_{\mathrm{th.}} \frac{k_5}{4\, k_3}$; auf Mol/Liter umgerechnet gibt $k_5/4\, k_3$ $\frac{Z \cdot k_5 \cdot 760 \cdot 40{\cdot}5}{Z \cdot 4\, k_3}$, wo Z die Stoßzahl für Mol/Liter bedeutet; dann wird $2\, k_1 W_{Cl_2} = k_{\mathrm{th.}} \cdot \frac{k_5}{2\, k_3} \cdot \frac{1}{760 \cdot 40{\cdot}5 \cdot 60}$ Mol/Liter in der Sekunde oder auf Moleküle bezogen $0{\cdot}56 \cdot \frac{6{\cdot}67 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-1{\cdot}2}} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23}}{760 \cdot 40{\cdot}5 \cdot 60} \cdot 3 = 2{\cdot}8 \cdot 10^{13}$ Kettenursprünge in dem 3 Liter fassenden Reaktionsgefäß.

Die Zahl der an der Wand entstehenden Chloratome kann auf folgende Weise errechnet werden: der mittlere Temperaturkoeffizient der Reaktion ist 2·2 — das ergibt eine Aktivierungswärme von nahe 39000 cal; bei 220° C ist dann die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit $k_{\mathrm{th.}} = 10^{-17{\cdot}2}$. Nun ist $k_{\mathrm{th.}} = \frac{4\, k_1 W \cdot k_3}{k_9 W}$ für eine Reaktion, bei der die Sauerstoffhemmung verschwindend ist, also $k_1 = \frac{k_{\mathrm{th.}} \cdot k_9}{4\, k_3}$. Setzt man $k_9 \sim 1$, nimmt also an, daß bei 220° C fast jeder Stoß eines Wasserstoffatoms mit der Wand erfolgreich ist, so wird $k_1 = \frac{10^{-17{\cdot}2}}{4 \cdot 10^{-1{\cdot}2}} = 0{\cdot}25 \cdot 10^{-16}$, d. h. der temperaturabhängige Anteil der Dissoziationsgeschwindigkeit der Chlormoleküle an der Wand wird $0{\cdot}25 \cdot 10^{-16}$. Eine monomolekular belegte Schicht enthält 10^{15} Moleküle pro cm^2. Deren aktivierter Anteil habe die Zerfallsgeschwindigkeit $10^{13}\ sec^{-1}$. So werden auf einer Oberfläche von 1000 cm^2 pro Sekunde

$$0{\cdot}25 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{15} \cdot 10^{13} \cdot 10^{3} = 0{\cdot}25 \cdot 10^{15} \text{ Chlormoleküle}$$

dissoziieren, die mithin $5 \cdot 10^{14}$ Chloratome als Kettenursprünge aus-

senden. Also schon mit einer Zerfallskonstante des aktivierten Chlormoleküls von $10^{13} \cdot sec^{-1}$ reichen diese Zerfallsakte aus, um die gemessenen $2{\cdot}8 \cdot 10^{13}$ Kettenursprünge zu bestreiten.

Diese Aussendung des Chloratoms in den Gasraum ist natürlich nicht so zu denken, daß das in der Adsorptionsschicht durch die Dissoziation entstandene Chloratom wegfliegt. Das ist thermodynamisch unmöglich. Aber es kann mit H_2 an der Wand reagieren zu $HCl + H$, und dieses H wäre vielleicht schon imstande, in den Gasraum zu entweichen. Sicher aber kann das das im nächsten Schritt $H + Cl_2 = HCl + Cl$ mit 45 kcal/Mol entstandene Chloratom.

Nun soll, bevor noch die Übereinstimmung diskutiert wird, auch die Zahl der Kettenabbrüche mit der theoretischen Erwartung verglichen werden — in gleicher Weise, wie dies BODENSTEIN und WINTER getan haben. Die gefundene Zahl der Kettenabbrüche pro Sekunde ist $2 \cdot 1{\cdot}4 \cdot 10^{13} = 3{\cdot}10^{13}$; die Zahl der an die Wand stoßenden Wasserstoffatome ist $3 \cdot 10^{3} \cdot 1/6\, N \cdot u\,[H]$, wobei N die Zahl der Atome im Kubikzentimeter bei Atmosphärendruck bedeutet und u die mittlere Geschwindigkeit; $u = 1{\cdot}7 \cdot 10^{5} \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{493}{273}} = 3{\cdot}3 \cdot 10^{5}$ cm/sec. Die Konzentration der Wasserstoffatome kann aus der Gleichung errechnet werden $\Delta[HCl]/\Delta t = 2\,k_3[H][Cl_2]$. In Versuch 21 (ohne Sauerstoffzusatz) ist $\Delta[HCl]/\Delta t = 0{\cdot}612$ mm pro Minute und $[Cl_2] = 262$ mm, dann ist

$$[H] = \frac{0{\cdot}612}{60} \cdot \frac{1}{262 \cdot 2 \cdot 10^{10{\cdot}13}} = 1{\cdot}44 \cdot 10^{-15} \text{ Mol/Liter} = 5{\cdot}8 \cdot 10^{-14} \text{ Atm.}$$

Die Zahl der in der Sekunde auf die Wand treffenden Stöße der Wasserstoffatome ist dann:

$$3 \cdot 10^{3} \cdot 1/6 \cdot 1{\cdot}6 \cdot 10^{19} \cdot 4{\cdot}9 \cdot 10^{5} \cdot 5{\cdot}8 \cdot 10^{-14} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{14}.$$

Die Übereinstimmung zwischen **$3 \cdot 10^{13}$** und **$5 \cdot 10^{14}$** für die Kettenbeginne bzw. zwischen **$3 \cdot 10^{13}$** und **$2 \cdot 10^{14}$** für die Kettenabbrüche ist auffallend gut, wenn man bedenkt, daß die aus theoretischer Erwartung berechneten Werte ohne Berücksichtigung der Diffusionshemmung ermittelt wurden. Dies läßt sich nur so erklären, daß die Abhängigkeit von der Diffusion mit Abnahme des Druckes sehr schnell abnimmt, d. h. die Diffusion erfolgt nur durch eine sehr dünne Schicht an der Wand, deren Dicke gegenüber der freien Weglänge bei niederen Drucken gering ist, und die Durchmischung im übrigen Gasraum erfolgt schnell durch Konvektion. Diese Annahme

ist völlig im Einklang mit kürzlich veröffentlichten Beobachtungen bei der Bromwasserstoffbildung[1]).

Wenn nun noch der Temperaturanstieg der Wandhemmung betrachtet werden soll, so muß betont werden, daß er sich nicht durch eine einfache Exponentialfunktion wiedergeben läßt; er muß nach einem anderen Gesetz erfolgen, das bei niederen Temperaturen einem viel flacheren Anstieg und bei höheren einem viel steileren entspricht. Andernfalls müßte der Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktion in reinen Gasen (ohne Sauerstoffzusatz) negativ sein, während HERTEL[2]) bis zu 56° C einen positiven Temperaturkoeffizienten von 1·37 fand, der dem mit k_2 proportionalen Anstieg entspricht. Nun haben aber BODENSTEIN und UNGER[3]) eine Versuchsreihe mitgeteilt, aus der hervorgeht, daß der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur schnell fällt, und zwar haben sie bei 167° C den Wert 1·16 gefunden (während sich für diese Temperatur aus k_2 der Wert 1·26 ergibt). Das deutet darauf hin, daß bei dieser Temperatur der Anstieg der hemmenden Wandreaktion merklich wird[4]). Bei noch höheren Temperaturen ist die photochemische Reaktion nicht untersucht worden — da die Versuche durch die einsetzende thermische Reaktion gefälscht wurden. Aus den in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchen über die thermische Chlorwasserstoffbildung bei 220° C läßt sich jedenfalls mit Sicherheit aussagen, daß bei dieser Temperatur die Hemmung an der Wand vorzugsweise durch Wasserstoffatome erfolgt und daß ihr Akkommodationskoeffizient von 1 nicht sehr verschieden ist.

Aus diesem starken Unterschied der Wandwirksamkeit bei verschiedenen Temperaturen wird dann verständlich, daß bei Zimmertemperatur in den Versuchen von THON kein Anzeichen einer Wandreaktion neben der Sauerstoffhemmung gefunden wurde, obzwar die wirksame Oberfläche hier fast 20mal so groß war wie in unseren Versuchen, wie sich aus dem Vergleich der Reaktionskonstanten k_8 für

[1]) HILFERDING, K. und STEINER, W., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 399. [2]) HERTEL, E., loc. cit. [3]) BODENSTEIN, M. und UNGER, W., Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 253. [4]) Die besondere Konstante dieser Versuche (S. 273), die auf eine schwache Beteiligung der Wasserstoffatome hindeutet, ist von den Verfassern durch einen nebenhergehenden Verbrauch der *H*-Atome durch Umsetzung mit Sauerstoff gedeutet worden; es ist aber denkbar, daß bei höheren Temperaturen die Wandreaktion der Wasserstoffatome merklich wird — bei Zimmertemperatur läßt sich die Beteiligung der Wasserstoffatome an der Hemmung aus der Konstanten nicht zwingend erschließen.

$H + O_2$ an der Wand ergibt. — Indessen ist der von BODENSTEIN und WINTER festgestellte kleine Akkommodationskoeffizient bei Zimmertemperatur durchaus nicht unveränderlich. Er kann z. B. durch das zum Zweck der Trocknung vorgenommene gründliche Entgasen erhöht werden. Daß hierdurch mitunter die Reaktion sogar völlig unterdrückt werden kann, haben verschiedene Untersuchungen gezeigt[1]). BERNREUTHER und BODENSTEIN[2]) haben gefunden, daß in einem Gefäß, dessen Wand durch gründlichstes Ausheizen von allen Adsorbaten befreit ist, die Reaktion zunächst sehr langsam fortschreitet, daß aber die nächste im gleichen Gefäß verlaufende Reaktion schon wesentlich schneller geht. Dieser neuerlichen Vergiftung der Wand, die schließlich wieder zu dem bei Zimmertemperatur meistens wirksamen niedrigen Wert des Akkommodationskoeffizienten führt, entspricht dann ein autokatalytischer Verlauf und es fragt sich nur, ob beim Akkommodationskoeffizienten 1 solche Anfangsbedingungen gefunden werden können, daß der Reaktionsbeginn praktisch verhindert wird. Nun ist bei Zimmertemperatur die Zahl der Stöße eines Chloratoms mit einem Wasserstoffmolekül, die zur Reaktion notwendig sind, $2{\cdot}4 \cdot 10^4$, während im Raum 1 cm³ bei 400 mm Wasserstoffdruck das Verhältnis der Zusammenstöße eines Chloratoms mit einem Wasserstoffmolekül zu der Zahl der Wandstöße des Chloratoms $2 \cdot 10^4$ ist. Man sieht also, daß eine Kettenbindung verhindert wird, wenn die relative Wandfläche groß genug ist. In der Arbeit von KORNFELD und STEINER[3]) wurde die Reaktion bei 400 mm Wasserstoffdruck in einem kleinen Absorptionsrohr von 5·5 cm³ Inhalt und 22 cm² Wandfläche untersucht und das Ergebnis war, daß bei Bestrahlung mit blauem Licht kein Umsatz festgestellt werden konnte; entsprechend der Empfindlichkeit der Methode lag darnach der Umsatz mit Sicherheit unter 4 Molekülen pro Quant. Eine zweite längere Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ergab dann sechs bis sieben umgesetzte Moleküle pro Quant, als eben merkbaren Beginn der Autokatalyse, die im ultravioletten Gebiet noch durch die große kinetische Energie des Chloratoms begünstigt wird. In den Versuchen von BERNREUTHER und BODENSTEIN wurde ein viel größeres Reaktionsgefäß verwendet, bei dem dann von vornherein die Ge-

[1]) COEHN, A. und JUNG, G., Z. physik. Chem. **110** (1924) 705. COEHN, A. und HEYMER, G., Naturwiss. **14** (1926) 299. KORNFELD, G. und STEINER, W., Z. Physik **45** (1927) 325. [2]) BERNREUTHER, F. und BODENSTEIN, M., Abh. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. (VI) **1933**. [3]) KORNFELD, G. und STEINER, W., loc. cit.

schwindigkeit nicht so herabgesetzt werden konnte und die Autokatalyse eher zur Geltung kam. Diese Autokatalyse ist wohl so zu erklären, daß gebildete HCl-Moleküle die wandvergiftende Rolle der H_2O-Moleküle übernehmen — und diese Annahme gibt auch gleich die Deutung für die veränderte Wandreaktion der Atome bei höherer Temperatur. Die Wand ist bei dieser Temperatur anscheinend nicht mehr so dicht mit Dipolen (sei es Wasser, sei es Chlorwasserstoff) besetzt, um die Atomreaktion zu hindern.

Die unter verschiedenen Bedingungen so verschiedene Wandwirkung hat wohl wesentlich dazu beigetragen, bei der Chlorwasserstoffreaktion den Eindruck und sogar den Reiz des Irrationalen[1]) zu erzeugen.

Es soll nun noch versucht werden, ob die Ergebnisse der früheren, eingangs zitierten Arbeiten über die thermische Chlorwasserstoffbildung sich durch die Erkenntnis der bei höherer Temperatur gesteigerten Wandhemmung erklären lassen. Die Versuche von Sachtleben sind am schwierigsten zu deuten. Bei 220° ergab sich bei ihm bei Vergrößerung der Oberfläche keine merkbare Änderung der Geschwindigkeit. Das bedeutet, da ja sonst der Einfluß auf die Primärreaktion bemerkbar wäre, daß die Wandhemmung bei ihm die Hemmung im Gasraum überwog. Dieser Auffassung stehen nun aber seine Beobachtungen mit Luftzusatz entgegen — bei kleinen Zusätzen fand er eine genaue Proportionalität mit der Hemmung mit dem Druck der zugefügten Luft; bei größeren Zusätzen war diese Proportionalität allerdings nicht mehr vorhanden — die Hemmung blieb dahinter zurück. Das ist genau das umgekehrte Verhalten, das man erwarten müßte, wenn die Sauerstoffhemmung neben der Wandhemmung wirksam war: Es kann nur so erklärt werden, daß bei seinen Versuchen die Sauerstoffhemmung im Gasraum wegen der großen relativen Oberfläche überhaupt keine wesentliche Rolle mehr spielte, sondern nur die Sauerstoffhemmung an der Wand, und daß vor allem die Wandhemmung selbst durch den Luftzusatz beeinflußt wurde, daß also der Luftzusatz irgendeine Vergiftung der Oberfläche vernichtete. In dieser Richtung deuten die, allerdings sehr schwachen, Störungen, die wir bei Luftzusatz fanden. Das könnte allenfalls das abweichende Verhalten beim Sauerstoff erklären, hingegen erscheint es nicht möglich, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Produkt der Wasserstoff- und der Chlorkon-

[1]) Hinshelwood, C. N., Ann. Rep. chem. Soc. London. Dezember 1927.

zentration zu deuten. Selbst wenn man annähme, daß durch die teilweise Wandvergiftung das Verhältnis zwischen den Akkommodationskoeffizienten der beiden Atomarten geändert wurde, so daß beide Atomarten in gleicher Weise hemmend wirkten, müßte die Geschwindigkeit sich doch nach einem anderen Gesetz ändern, nämlich entsprechend einem Ausdruck von der Form $\frac{[H_2][Cl_2]}{[H_2]+[Cl_2]}$.

So bleibt für dieses Resultat die Deutung noch zu suchen. Hingegen lassen sich die Ergebnisse von SIRK ohne weiteres verstehen, die Abhängigkeit von der ersten Potenz des Chlordruckes, die mit den neueren Ergebnissen völlig übereinstimmt, und auch die Unabhängigkeit von den geringen Mengen zugesetzter Luft, die auf sehr überwiegende Wandhemmung deutet; dies ist um so verständlicher, als seine Versuche bei 240° C und in sehr kleinen Gefäßen ausgeführt sind. Die Unregelmäßigkeiten innerhalb der einzelnen Reihen sind nicht unerklärlich, da ja alle diese Versuche ohne Ausschluß von Fettdämpfen ausgeführt wurden. Dies gilt auch für die Versuche von CHRISTIANSEN, der trotzdem durch Vergleich verschiedener Versuchsreihen schon die wesentlichen Züge der thermischen Chlorwasserstoffbildung erkannt hat. Bei seinen Versuchen, die bei 201° C ausgeführt sind, scheint die Sauerstoffhemmung der Wandwirkung gerade kommensurabel zu sein, da die Hemmung ungefähr der halben Potenz des zugefügten Sauerstoffdruckes proportional ist. Aber die starke Abnahme der Geschwindigkeit innerhalb der einzelnen Versuchsreihen muß wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen sein, und zwar ist es ebenso möglich, daß sie im Lauf der Reaktion von den Fetthähnen in den Reaktionsraum diffundierten und dort ihre hemmende Wirkung geltend machten, als daß sie zunächst mit den reagierenden Gasen eingeführt wurden und den Akkommodationskoeffizienten an der Wand herabsetzten, im Lauf der Reaktion aber zerstört wurden. — Die Versuche von PEASE schließlich sind mit unseren Ergebnissen völlig im Einklang.

Die eine von uns (G. KORNFELD) fühlt sich der American Association of University Women zu aufrichtigem Dank für die Verleihung des International Fellowship 1935/1936 verpflichtet.

Wien, I. Chemisches Institut der Universität und Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die THOMSON-GIBBSsche Gleichung bei Kristallen.

Von

I. N. Stranski und **R. Kaischew.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 2. 37.)

Die THOMSON-GIBBSsche Gleichung lautet für den Fall, daß die Gleichgewichtsform eine einfache ist, daß ein großer Kristall durch direkte Zerteilung in kleinen Kriställchen von der gewünschten Form und Größe zerlegt werden kann und daß die spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien noch von der Kristallgröße abhängen, folgendermaßen:

$$k T \ln \frac{p_a}{p_\infty} = \frac{d\Phi_a}{dN} = \sigma_a \frac{dF_a}{dN} + F_a \frac{d\sigma_a}{dN} + \varkappa_a \frac{dL_a}{dN} + L_a \frac{d\varkappa_a}{dN} + E \frac{d\varepsilon_a}{dN}.$$

Dies wird auch an Hand zweier Beispiele erläutert und bewiesen.

1. Wie wir zeigen konnten[1]), läßt sich das Gleichgewicht eines endlichen Kristalls ganz allgemein durch die Gleichung

$$k T \ln p_a / p_\infty = \varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_a$$

ausdrücken, wo $\varphi_{1/2}$ die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von der Lage am halben Kristall und $\bar{\varphi}_a$ die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze oberste Flächennetzebene (für den dreidimensionalen Fall) bzw. für eine ganze Randreihe (für den zweidimensionalen Fall) des Kristalls bedeutet. Die mittlere Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}_a$ muß bei der Gleichgewichtsform für alle Flächen (Ränder) gleich sein. Außerdem sind auf der Oberfläche der Gleichgewichtsform keine Bausteine vorhanden, deren Abtrennungsarbeit kleiner als $\bar{\varphi}_a$ ist.

Bisher wurde das Gleichgewicht bei endlichen Kristallen mit einfacher Gleichgewichtsform durch die bekannte THOMSON-GIBBSsche Gleichung ausgedrückt, indem man die spezifische Oberflächenenergie σ und höchstens noch die spezifische Kantenenergie $\varkappa$ berücksichtigte, wobei aber diese Größen stets als unabhängig von der Kristallgröße angenommen wurden[2]). Man trifft zwar in der Literatur

[1]) STRANSKI, I. N. und KAISCHEW, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100, 114, 312. Physik. Z. **36** (1935) 393. Ann. Physik **23** (1935) 330. KAISCHEW, R., Z. Physik **102** (1936) 684. [2]) Die Eckenenergie ε spielt überhaupt keine Rolle für das Gleichgewicht des Kristalls, solange sie unabhängig von der Kristallgröße ist, da die Zahl der Kristallecken der Gleichgewichtsform bei Veränderung der Kristallgröße konstant bleibt.

oft angedeutet, daß letztere Annahme nur näherungsweise bei größeren Kriställchen zulässig ist, es fehlte jedoch bis jetzt eine genauere Erörterung dieser Frage.

Um die Veränderlichkeit von σ, $\varkappa$ und auch von der spezifischen Eckenenergie ε mit zu berücksichtigen, mußte zuvor eine zweckmäßige Definition dieser Größen bei endlichen Kristallen geschaffen werden. Dies ist nun von dem einen von uns[1]) in Anlehnung an das Verfahren von BORN und STERN[2]) für den wichtigen Sonderfall kürzlich ausgeführt worden, daß die endlichen Kriställchen durch direkte Zerteilung eines sehr großen Kristalls erhalten werden können. Hier seien diese Definitionen an Hand des einfachen Beispiels eines würfelförmigen Kristalls angegeben:

σ_a (a ist die Würfelkantenlänge des Kriställchens) ergibt sich als die Arbeit, die zur Trennung einer Kristallschicht von der Dicke a

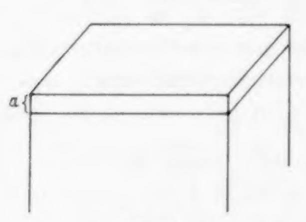


Fig. 1.

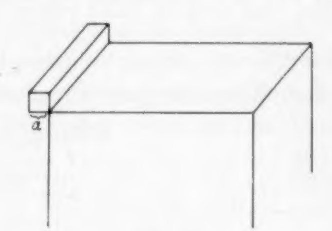


Fig. 2.

von der unendlich großen Kristallunterlage notwendig ist, dividiert durch die dabei entstandenen Flächen (vgl. Fig. 1).

$\varkappa_a$ ergibt sich gleich dem negativen Betrag der Arbeit, die notwendig ist, um ein Kristallprisma (mit quadratischem Querschnitt mit Seitenlänge a) von einem ihm diagonal gegenüberliegenden unendlich großen Kristallwürfel zu trennen, dividiert durch die Länge der dabei entstandenen Kanten (vgl. Fig. 2).

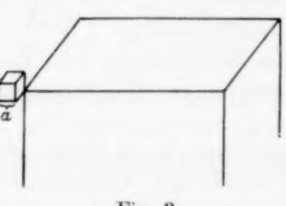


Fig. 3.

ε_a ergibt sich als die halbe Arbeit, die notwendig ist, um ein Kriställchen der gegebenen Größe (Würfelkante gleich a) von einem ihm räumlich diagonal gegenüberliegenden unendlich großen Kristallwürfel zu trennen (vgl. Fig. 3).

[1]) STRANSKI, I. N., Ber. Wien. Akad. **145** (1936) 840. Mh. Chem. **69** (1936) 234.
[2]) BORN, M. und STERN, O., Ber. Berl. Akad. **48** (1919) 901.

Es ergibt sich dann nach Stranski für den Fall einer einfachen Gleichgewichtsform für die Thomson-Gibbssche Gleichung folgender Ausdruck:

$$kT \ln p_a/p_\infty = d\Phi_a/dN,$$

wo (im Fall würfelförmiger Kriställchen)

$$\Phi_a = 6a^2\sigma_a + 12a\varkappa_a + 8\varepsilon_a$$

die Differenz der freien Energie des Kriställchens gegenüber dieser einer gleich großen Kristallmasse als Bestandteil des unendlich großen Kristalls und N die Anzahl der Bausteine im Kriställchen bedeutet. Diese Größe läßt sich am anschaulichsten als die Abtrennungsarbeit eines Kriställchens von der kristallinen Halbkristallage deuten[1]) (vgl. Fig. 4, wo der in der Halbkristallage gezeichnete Würfel ein Kriställchen von der Kantenlänge a darstellt und dessen Abtrennungsarbeit eben gleich Φ_a ist). Die Thomson-Gibbssche Gleichung nimmt danach hier folgende Form an:

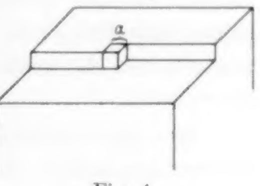


Fig. 4.

$$kT \ln \frac{p_a}{p_\infty} = \frac{d\Phi_a}{dN} = 12\,\sigma_a\, a\,\frac{da}{dN} + 6\,a^2\,\frac{d\sigma_a}{dN} + 12\,\varkappa_a\,\frac{da}{dN} + 12\,a\,\frac{d\varkappa_a}{dN} + 8\,\frac{d\varepsilon_a}{dN}.$$

Im Zusammenhang mit obigem sei hier auch die Sachlage bei den Flüssigkeiten kurz gestreift. Will man nämlich auch bei den Flüssigkeiten mit einem veränderlichen σ rechnen, so kommt man zu einem wesentlich verschiedenen Ergebnis. Bei den Flüssigkeiten existiert keine entsprechende Lage der kristallinen Halbkristallage; man kann aus einfachen geometrischen Gründen die Flüssigkeit nicht durch direkte Zerteilung in lauter gleich große Tröpfchen zerlegen. Daher kann man die Größe Φ_F nur durch ein Integral $\int_0^F \sigma_F dF$ definieren[2]), wonach sich aber $d\Phi_F$ einfach gleich $\sigma_F dF$ ergibt. Durch die Schreibweise σ_F soll angedeutet sein, daß σ noch eine Funktion von der Oberfläche bzw. vom Radius des kugelförmigen Tröpfchens darstellt.

---

[1]) Stranski, I. N., loc. cit. [2]) Man kann die Zerteilung einer großen Flüssigkeitsmasse in lauter Tröpfchen mit Radius r z. B. in folgender Weise durchführen: man preßt die Flüssigkeit der Reihe nach in lauter Tröpfchen von der gewünschten Größe mittels einer an der Gefäßwand angebrachten Düse, wobei die Arbeit zur Bildung eines jedes der Tröpfchen durch das Integral $\int_0 \sigma_F dF$ gegeben ist.

2. Um die obige Form der Thomson-Gibbsschen Gleichung zu prüfen, seien hier zwei sehr instruktive Beispiele durchgerechnet. Beide Beispiele sind der Einfachheit und Durchsichtigkeit wegen als zweidimensionale Gebilde gewählt. Selbstverständlich steht nichts im Wege, diese Gebilde als über die Oberfläche eines dreidimensionalen Kristalls aufgebaut zu denken.

a) Es sei ein quadratischer zweidimensionaler Kristall gegeben, zwischen dessen Bausteinen Kräfte nur in zwei Richtungen, nämlich parallel zu den Quadratseiten des Kristalls, wirken sollen. Die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von einer in dieser Richtung liegenden unendlichen Atomreihe soll aber durch eine konvergente Reihe gegeben sein.

Das Gleichgewicht des unendlich großen Kristalls ist durch die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von der Lage am halben Kristall

$$\varphi_{1/2} = 2(\varphi_1 + \varphi_2 + \cdots) = 2\sum_1^\infty \varphi_i$$

gegeben, wo φ_1 die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von einem ersten Nachbarn in der Reihe (in der Entfernung r_0), φ_2 diejenige von einem zweiten Nachbarn in der Reihe (in der Entfernung $2r_0$) usw. bedeutet. Um das Gleichgewicht eines endlichen quadratischen Kristalls mit Seitenlänge $a = nr_0$ anzugeben, berechnen wir die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine seiner gleich großen Randreihen:

$$\begin{aligned}\varphi_n &= \frac{1}{n}\, n(\varphi_1 + \varphi_2 + \cdots + \varphi_{n-1}) + \frac{1}{n}\,[(\varphi_1 + \varphi_2 + \cdots + \varphi_{n-1}) \\ &\quad + (\varphi_1 + \varphi_2 + \cdots + \varphi_{n-2}) + \cdots + (\varphi_1 + \varphi_2) + \varphi_1] \\ &= \sum_1^{n-1}\varphi_i + \frac{1}{n}\sum_1^{n-1}(n-i)\varphi_i = 2\sum_1^\infty \varphi_i - 2\sum_1^\infty \varphi_i - \frac{1}{n}\sum_1^{n-1} i\varphi_i.\end{aligned}$$

Das Gleichgewicht des betrachteten Kristalls wird demnach durch die Gleichung gegeben[1]):

$$kT \ln p_n/p_\infty = \varphi_{1/2} - \varphi_n = 2\sum_n^\infty \varphi_i + \frac{1}{n}\sum_1^{n-1} i\varphi_i.$$

In diesem Beispiel hat die Eckenenergie den Wert Null, da zwei sich nur diagonal berührende Kriställchen keine Wirkung aufeinander

[1]) Daß die Gleichgewichtsform eine einfache quadratische ist, folgt aus der stets hier erfüllten Ungleichung $2\sum_1^{n-1}\varphi_i > \varphi_n$ (d. h. die Abtrennungsarbeit des Eckenbausteins ist stets größer als φ_n).

ausüben. Die Randenergie $\varkappa$ ist hingegen auch von der Kristallgröße abhängig. Für letztere Größe erhalten wir nämlich den Ausdruck

$$2r_0\varkappa_n = n\sum_1^{\infty}\varphi_i - [\varphi_1 + (\varphi_1+\varphi_2) + \cdots + (\varphi_1+\varphi_2+\cdots+\varphi_{n-1})]$$

$$= n\sum_1^{\infty}\varphi_i - \sum_1^{n-1}(n-i)\varphi_i = n\sum_n^{\infty}\varphi_i + \sum_1^{n-1} i\varphi_i.$$

Die Thomson-Gibbssche Gleichung wird in diesem Fall folgendermaßen lauten:

$$kT\ln\frac{p_n}{p_\infty} = \varkappa_n\frac{dL}{dN} + L\frac{d\varkappa_n}{dN}.$$

Da die gesamte Randlänge des Kriställchens $L = 4\,n r_0$ und die Anzahl der Bausteine im Kriställchen $N = n^2$ ist, so folgt $dL/dN = 2\,r_0/n$. Andererseits ist

$$\frac{d\varkappa_n}{dN} = \frac{d\varkappa_n}{dn}\cdot\frac{dn}{dN} \approx (\varkappa_n - \varkappa_{n-1})\cdot\frac{1}{2n}$$

und

$$2\,r_0(\varkappa_n - \varkappa_{n-1}) = n\sum_n^{\infty}\varphi_i + \sum_1^{n-1} i\varphi_i - (n-1)\sum_{n-1}^{\infty}\varphi_i - \sum_1^{n-2} i\varphi_i = \sum_n^{\infty}\varphi_i.$$

Daraus folgt

$$kT\ln\frac{p_n}{p_\infty} = \varkappa_n\frac{dL}{dN} + L\frac{d\varkappa_n}{dN} = \frac{1}{2r_0}\Big(n\sum_n^{\infty}\varphi_i + \sum_1^{n-1} i\varphi_i\Big)\cdot\frac{2r_0}{n}$$

$$+ 4\,n r_0\cdot\frac{1}{4\,n r_0}\sum_n^{\infty}\varphi_i = 2\sum_n^{\infty}\varphi_i + \frac{1}{n}\sum_1^{n-1} i\varphi_i = \varphi_{1/2} - \varphi_n.$$

Aus dem obigen ersieht man, daß die Thomson-Gibbssche Gleichung in der angegebenen Form richtig ist; die Vernachlässigung des Gliedes $L d\varkappa_n/dN$ führt zu einem ganz falschen Ergebnis. Bei sehr kleinen Kriställchen stellt allerdings die Gleichung $d\varkappa_n/dN = (\varkappa_n - \varkappa_{n-1})/2n$ nur eine grobe Annäherung dar.

b) Als zweites Beispiel betrachten wir einen Kristall, bei dem auch die Eckenenergie erscheint, und zwar als Funktion der Kristallgröße. Wir nehmen für diesen Zweck das gleiche Kristallmodell wie oben, berücksichtigen aber auch Kräfte, die nach einem ähnlichen Gesetz in der Richtung der Quadratdiagonale wirken sollen.

In diesem Fall ist

$$\varphi_{1/2} = 2(\varphi_1 + \varphi_2 + \cdots) + 2(\varphi_1' + \varphi_2' + \cdots) = 2\sum_1^{\infty}\varphi_i + 2\sum_1^{\infty}\varphi_i',$$

wo nunmehr φ_1' die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von einem ersten Nachbarn in der Diagonalrichtung (in der Entfernung $r_0\sqrt{2}$), φ_2' diejenige von einem zweiten Nachbarn in derselben Richtung (in der Entfernung $2r_0\sqrt{2}$) usw. bedeutet.

Die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine der Randreihen des quadratischen Kristalls[1]) ergibt sich jetzt zu

$$\varphi_n = \sum_1^{n-1} \varphi_i + \frac{1}{n} \sum_1^{n-1} (n-i)\,\varphi_i + \frac{2}{n} \sum_1^{n-1} (n-i)\,\varphi_i'$$

$$= 2 \sum_1^{\infty} \varphi_i - 2 \sum_n^{\infty} \varphi_i - \frac{1}{n} \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i + 2 \sum_1^{\infty} \varphi_i' - 2 \sum_n^{\infty} \varphi_i' - \frac{2}{n} \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i'.$$

wonach

$$k T \ln \frac{p_n}{p_\infty} = \varphi_{1/2} - \varphi_n = 2 \sum_n^{\infty} \varphi_i + \frac{1}{n} \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i + 2 \sum_n^{\infty} \varphi_i' + \frac{2}{n} \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i'.$$

Die Thomson-Gibbssche Gleichung lautet in diesem Fall

$$k T \ln \frac{p_n}{p_\infty} = \varkappa_n \frac{dL}{dN} + L \frac{d\varkappa_n}{dN} + E \frac{d\varepsilon_n}{dN}.$$

Hier ist: $L = 4\,n r_0$, $N = n^2$ und $dL/dN = 2\,r_0/n$. Die Eckenzahl E ist gleich 4. Es ergibt sich weiter:

$$2\,r_0 \varkappa_n = n \sum_n^{\infty} \varphi_i + \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i + 2\,n \sum_n^{\infty} \varphi_i' + 2 \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i'.$$

$$\frac{d\varkappa_n}{dN} = \frac{d\varkappa_n}{dn} \cdot \frac{dn}{dN} \approx (\varkappa_n - \varkappa_{n-1}) \frac{1}{2\,n} = \left(\sum_n^{\infty} \varphi_i + 2 \sum_n^{\infty} \varphi_i'\right) \frac{1}{4\,n r_0}$$

und

$$-\frac{d\varepsilon_n}{dN} = -\frac{d\varepsilon_n}{dn} \cdot \frac{dn}{dN} \approx -(\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}) \frac{1}{2\,n} = \frac{2\,n-1}{4\,n} \sum_n^{\infty} \varphi_i' \approx \frac{1}{2} \sum_n^{\infty} \varphi_i'.$$

Daraus folgt

$$k T \ln \frac{p_n}{p_\infty} = \frac{1}{2\,r_0} \left(n \sum_n^{\infty} \varphi_i + \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i + 2\,n \sum_n^{\infty} \varphi_i' + 2 \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i'\right) \cdot \frac{2\,r_0}{n}$$

$$+ 4\,n r_0 \cdot \left(\sum_n^{\infty} \varphi_i + 2 \sum_n^{\infty} \varphi_i'\right) \frac{1}{4\,n r_0} - 4 \cdot \frac{1}{2} \sum_n^{\infty} \varphi_i'$$

$$= 2 \sum_n^{\infty} \varphi_i + \frac{1}{n} \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i + 2 \sum_n^{\infty} \varphi_i' + \frac{2}{n} \sum_1^{n-1} i\,\varphi_i' = \varphi_{1/2} - \varphi_n.$$

In gleicher Weise, wie beim ersten Beispiel, erweist sich auch hier die Richtigkeit der Thomson-Gibbsschen Gleichung in der angegebenen Form.

[1]) Damit die Gleichgewichtsform auch hier als eine einfache quadratische erscheint, muß die Abtrennungsarbeit des Eckenbausteins $2 \sum_1^{n-1} \varphi_i + \sum_1^{n-1} \varphi_i'$ ebenfalls größer als φ_n sein.

Sofia, Chemisches Institut (phys.-chemische Abteilung) der Universität.

Untersuchungen an Deuteriumverbindungen.

III. Raman-Spektren von Deuteriumverbindungen des Typus $CD_3 \cdot CO \cdot X$.

Von

Wolfgang Engler.

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 37.)

Es wird die Darstellung der Verbindungen CD_3COCl und CD_3COOH kurz mitgeteilt. Weiters werden die Raman-Spektren von CH_3COOD, CD_3COOH, CD_3COOD, CD_3COCl und CD_3COCD_3 in Tabellenform angegeben und gemeinsam mit den Spektren der analogen Verbindungen mit gewöhnlichem Wasserstoff ausführlich diskutiert.

I. Einleitung.

Vor einiger Zeit[1]) wurde über die Raman-Spektren von CH_3COOD, CD_3COOD und CD_3COCD_3 berichtet. Die noch fehlende Essigsäure der Formel CD_3COOH konnte im Zuge der genannten Arbeit nicht dargestellt werden, da bei der Reaktion $(CD_3COO)_2Ba + H_2SO_4$ ein Austausch der Deuteriumatome gegen H-Atome in der Methylgruppe erfolgt[2]).

Es gelang jedoch nunmehr durch Einwirkung von PCl_3 auf CD_3COOD und Zersetzen des entstehenden CD_3COCl mit H_2O die Verbindung CD_3COOH zu erhalten.

Von den beiden Verbindungen CD_3COCl und CD_3COOH wurden nach fünfmaliger Destillation im Vakuum die Raman-Spektren aufgenommen. (Je eine Aufnahme im ungefilterten und gefilterten Hg-Licht.) Außerdem ist von der schon untersuchten Verbindung CD_3COOD[3]) eine nochmalige Aufnahme mit längerer Expositionszeit gemacht worden, die gegenüber der früheren zwei neue Frequenzen ergab.

Im folgenden werden die erhaltenen Raman-Spektren der Verbindungen CD_3COOH, CD_3COCl, CD_3COOD sowie CH_3COOD und CD_3COCD_3 (vgl. Engler, loc. cit.) in Tabellenform angegeben. (Die Frequenzwerte der zum Vergleich aufgenommenen Verbindungen mit gewöhnlichem Wasserstoff sind ebenfalls angeführt.)

[1]) Engler, W., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 471. [2]) Dadieu, A. und Engler, W., Naturwiss. **24** (1936) 318. [3]) Engler, W., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 471.

Über die Raman-Spektren von Gemischen des schweren und gewöhnlichen Acetons bis zu 91% Gehalt an der schweren Verbindung berichteten auch Bates, Anderson und Halford[1]). Im Raman-Spektrum des 91%igen Produktes fehlen einige Frequenzen, die übrigen stimmen jedoch mit den von mir erhaltenen gut überein.

Essigsäure CH_3COOH.

$\Delta\nu$: 452 (1), 626 (3), 897 (4), 1030 (0), 1121 (0), 1281 (1/2 b), 1371 (1/2 b), 1438 (3 b), 1673 (3 b), 2942 (6 b), 3019 (1 b).

Tabelle 1. Essigsäure CH_3COOD.

ν'	J	Zuordnung	ν'	J	Zuordnung
24449	6	q — 2939	22489*	1	e — 449
24411	4	p — 2942	22343*	3	e — 595
24359	1	o — 2934	22077*	4	e — 861
24260	1	k — 449	21836*	1 b	e — 1102
24112	2	k — 597	21758	6 b	k — 2951
23850	4	k — 859	21689	1 b	k — 3020
23663	0	i — 858	21612*	2 b	e — 1326
23608	0	k — 1101	21569	1 b	i — 2952
23384	2 b	k — 1325	21491*	3 b	e — 1447
23266	3 b	k — 1443	21282*	3 b	e — 1656
			19992*	4 b	e — 2946

$\Delta\nu$: 449 (1), 596 (3), 860 (4), 1102 (1 b), 1326 (2 b), 1445 (3 b), 1656 (3 b), 2942 (6 b), 3020 (1 b).

Tabelle 2. Essigsäure CD_3COOH.

ν'	J	Zuordnung	ν'	J	Zuordnung
25321	0	q — 2067	22459	2 b	k — 2250; [i — 2062]
25275	5 b	q — 2113; [p — 2078]	22418*	1	e — 520
25240	2 b	p — 2113; [o — 2053]	22411	2 b	k — 2298; i — 2110; e — 527
25204	2 b	q — 2184	22335	4 b	e — 603; [i — 2186]
25174	3 b	p — 2179; [o — 2119]	22334*	3	e — 604
25113	1 b	o — 2180	22096*	4	e — 842
24308	0	k — 401	21895*	2 b	e — 1043
24188	1	k — 521	21850*	3 b	e — 1088
24105	3	k — 604	21503*	2 b	e — 1435
23868	4	k — 841	21279*	3 b	e — 1659
23671	3 b	k — 1038; [i — 850]	20875*	0	e — 2063
23620	3 b	k — 1089	20821*	4 b	e — 2117
23270	2 b	k — 1439	20754*	2 b	Hg; e — 2184
22638	0	k — 2071	20700*	1 b	e — 2238
22588	5 b	k — 2121	20642*	1/2 b	e — 2296
22536*	1	e — 402			
22523	4 b	k — 2186; [e — 415]			

$\Delta\nu$: 402 (1), 521 (1), 604 (3), 842 (4), 1043 (2 b), 1089 (3 b), 1437 (2 b), 1659 (3 b), 2067 (0), 2116 (5 b), 2182 (2 b), 2244 (1 b), 2296 (1/2 b).

[1]) Bates, J. R., Anderson, L. C. und Halford, J. O., J. chem. Physics 4 (1936) 535.

Tabelle 3. Essigsäure CD_3COOD.

ν'	J	Zuordnung	ν'	J	Zuordnung
25320	0	$q-2068$	22432*	1	$e-506$
25279	4b	$q-2118$	22416	2b	$k-2293$; $i-2105$; $e-522$
24304	0	$k-405$	22356*	3	$e-582$
24204	$^1/_2$	$k-505$	22356	3b	$e-582$; [$i-2165$]
24138	4b	Hg; [$k-571$]	22137*	4	$e-801$
23913	4	$k-796$	22012*	$^1/_2$b	$e-926$
23722	0	$i-799$	21899*	2b	$e-1039$
23667	2b	$k-1042$	21845*	3b	$e-1093$
23616	3b	$k-1093$	21597*	0	$e-1341$
23362	0	$k-1347$	21282*	3b	$e-1656$
22640	0	$k-2069$	20875	0	$e-2063$; [$f-2119$]
22589	5b	$k-2120$	20820*	4b	$e-2118$
22536*	1	$e-402$	20755*	2b	Hg; $e-2183$
22531	4b	$k-2178$; [$e-407$]	20700	1b	$e-2238$
22459	1b	$k-2250$; [$i-2062$]	20642	$^1/_2$b	$e-2296$

$\Delta\nu$: 404 (1), 506 (1), 582 (3), 799 (4), 926 ($^1/_2$b), 1041 (2b), 1093 (3b), 1344 (0), 1656 (3b), 2069 (0), 2119 (5b), 2181 (2b), 2244 (1b), 2296 ($^1/_2$b).

Acetylchlorid CH_3COCl.

$\Delta\nu$: 350 (4), 437 (12), 593 (10), 958 (2), 1036 ($^1/_2$), 1103 (2), 1360 (1b), 1423 (3b), 1807 (5b), 2938 (10), 3018 (4b).

Tabelle 4. Acetylchlorid CD_3COCl.

ν'	J	Zuordnung	ν'	J	Zuordnung
25542	1	$p-1811$	23256*	2	$e+318$
25487	1	$o-1806$	22621*	4	$e-317$
25336	$^1/_2$	$q-2052$	22579	6	$k-2130$; [$f-415$]
25300	0	$p-2053$	22558*	0	$f-436$
25262	6	$q-2126$	22501	12	$e-437$
25228	4	$p-2125$	22440	5b	$k-2269$; [$f-554$]
25166	3	$o-2127$	22438*	0	$f-556$
25130	3b	$q-2258$; [$k+421$]	22387	10	$e-551$; [$i-2134$]
25030	3b	$o-2263$; [$k+321$]	22387*	10	$e-551$
24957	0	$i+436$	22254	2b	$i-2267$; [$e-684$]
24841	0	$i+320$	22227*	$^1/_2$b	$e-711$
24391	3	$k-318$	22163	0	$f-831$
24270	10	$k-439$	22116*	3	$e-822$
24198	1	$i-323$	21989*	2b	$e-949$
24155	10	$k-554$	21905*	2	$e-1033$
24080	2	$i-441$	21822*	$^1/_2$b	$e-1116$
23966	2	$i-555$	21675*	$^1/_2$	$e-1263$
23884	3	$k-825$	21190	0	$f-1804$
23753	2b	$k-956$	21130*	5b	$e-1808$
23672	3b	$k-1037$; [$i-849$]	20882*	$^1/_2$	$e-2056$; [$f-2112$]
23567	$^1/_2$b	$i-954$; [$k-1142$]	20812*	6	$e-2126$
23487	3b	$e+549$; $i-1034$; $k-1222$	20742	0	Hg; [$f-2252$]
23486*	2	$e+548$	20677*	4b	$e-2261$
23374*	5	$e+436$			

$\Delta\nu$: 318 (4), 437 (12), 553 (10), 711 ($^1/_2$b), 826 (3), 953 (2b), 1035 (3), 1116 ($^1/_2$b), 1263 ($^1/_2$), 1807 (5b), 2054 ($^1/_2$), 2126 (6), 2261 (4b).

Aceton CH_3COCH_3.

$\Delta\nu$: 396 (1), 490 (1/2), 531 (3b), 590 (0), 791 (8), 922 (1b), 1068 (2), 1226 (2), 1357 (1b), 1433 (5b), 1713 (5b), 2839 (1/2 b), 2923 (10b), 2968 (1b), 3005 (1b).

Tabelle 5. Aceton CD_3COCD_3.

ν'	J	Zuordnung	ν'	J	Zuordnung
25681	2b	$q-1707$	22603*	1	$e-335$
25330	1/2	$q-2058$	22592	10b	$k-2117$; $e-346$
25282	8b	$q-2106$; [$p-2071$]	22525	3b	$k-2184$; $e-413$
25246	4b	$p-2107$; [$o-2047$]	22525*	1	$e-413$
25211	1/2	$q-2177$	22480	1	$k-2229$
25181	6b	$q-2207$; $p-2172$; $o-2112$	22455*	3b	$e-483$
25134	4b	$q-2254$; $p-2219$; $o-2159$	22445	4b	$k-2264$; $i-2076$; $e-493$
25066	0	$o-2227$	22401	2b	$i-2120$
25034	2b	$o-2259$	22340	1/2	$i-2181$
24371	0	$k-338$	22238*	8	$e-700$
24296	0	$k-413$	22043*	2	$e-895$
24227	2b	$k-482$	21902*	4sb	$e-1036$
24010	6	$k-699$	21845*	2b	$e-1093$
23817	4b	$k-892$; $i-704$	21680*	1b	$e-1258$
23669	4sb	$k-1040$	21226*	5b	$e-1712$
23636*	1/2	$e+698$	20878*	1/2	$e-2060$; $f-2116$
23617	3b	$k-1092$; [$i-904$]	20824*	8b	$e-2114$
23453	1b	$k-1256$	20758*	2	Hg; $e-2180$
22647	1/2	$k-2062$	20714*	1	$e-2224$
			20678*	3b	$e-2260$

$\Delta\nu$: 335 (1), 413 (1), 483 (3b), 700 (8), 895 (2), 1038 (4sb), 1093 (2b), 1257 (1b), 1710 (5b), 2060 (1/2), 2117 (10b), 2179 (1), 2226 (1), 2260 (3b).

Die mit einem * versehenen Frequenzen sind auf der Filteraufnahme beobachtet worden.

II. Diskussion zum Typus $CH_3 \cdot CO \cdot X$ und $CD_3 \cdot CO \cdot X$.

Im Spektrum von Molekülen mit der ebenen Form $CH_3 \cdot CO \cdot X$ sind drei Gruppen von Frequenzen zu unterscheiden:

A. Die erste Gruppe umfaßt sechs Frequenzen, die insoweit zu „Kettenschwingungen" gehören, als man die Gruppen CH_3 bzw. CD_3 als einheitliche Massen (unendlich fest gebundene Wasserstoffatome) mit den Relativgewichten $m_3 = 15$ bzw. 18 ansehen darf. Die Schwingungsformen sind in Feld 4 der Fig. 1 schematisch dargestellt und mit ω_1 bis ω_6 bezeichnet. Wie sich ihre Höhe beim Übergang von CH_3 zu CD_3 ändert, kann man ungefähr voraussagen, wenn man die Kette als ein Valenzkraftsystem auffaßt und die von Lechner[1]) für ein symmetrisches Modell (hier also nur Aceton) berechneten

[1]) Lechner, F., Wiener Ber. **141** (1932) 633.

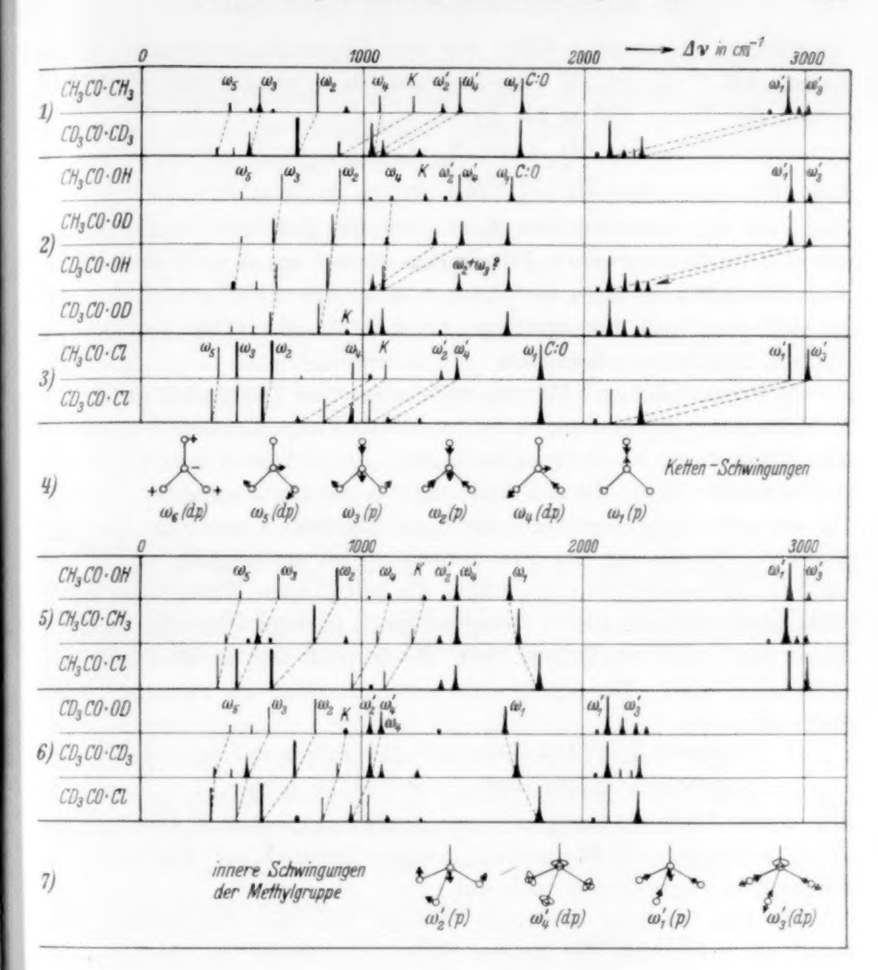


Fig. 1.

Frequenzformeln verwendet. Danach gilt in bezug auf die Abhängigkeit der Frequenzhöhen vom Gewicht der Substituenten X in $X \cdot CO \cdot X$:

$$\omega_4 \cdot \omega_5 = C \left\{ \frac{4}{m_1} \left[\frac{1}{m_3} (1 + \cos \beta) + \frac{1}{m_2} \sin^2 \beta \right] + \frac{1}{m_3} \left[\frac{1}{m_3} + \frac{2}{m_2} \right] \right\}^{1/2}$$

$$\omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 = C' \left\{ \frac{1}{m_3} \left[\frac{1}{m_3} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) + \frac{2}{m_1 m_2} \right] \right\}^{1/2},$$

worin die Massen m_1 zu C, m_2 zu O, m_3 zu X gehören und C, C' Größen sind, die nur von den als unveränderlich angenommenen Kraft-

konstanten abhängen. Wird für die Überschlagsrechnung β, der halbe $\sphericalangle X \cdot C \cdot X$, zu 55° angenommen, dann erhält man nach Einsetzen der Werte für m als Erwartung:

$$r_1(\text{ber.}) = (\omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 \text{ in } CH_3 \cdot CO \cdot CH_3) : (\omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 \text{ in } CD_3 \cdot CO \cdot CD_3) = 1{\cdot}15,$$
$$r_2(\text{ber.}) = (\omega_4 \cdot \omega_5 \text{ in } CH_3 \cdot CO \cdot CH_3) : (\omega_4 \cdot \omega_5 \text{ in } CD_3 \cdot CO \cdot CD_3) = 1{\cdot}08.$$

Das sind, wie vorauszusehen, Zahlen von der gleichen Größenordnung, wie die dritte bzw. zweite Potenz der Wurzel aus dem Verhältnis der Molekulargewichte [$\sqrt{64/58} = 1{\cdot}05$; $1{\cdot}05^3 = 1{\cdot}16$; $1{\cdot}05^2 = 1{\cdot}10$]; handelt es sich doch um Bewegungen, an denen mehr oder weniger alle Massen der Kette teilnehmen.

Kohlrausch und Pongratz[1]) haben eine Zuordnung der in den leichten Acetylverbindungen beobachteten Frequenzen zu den Schwingungsformen ω_1 bis ω_5 vorgeschlagen, die in Feld 5 von Fig. 1 eingetragen ist. Wird diese Zuordnung als richtig angesehen, dann ist für die schweren Acetylverbindungen im Feld 6 nur die dort angegebene Zuordnung der Frequenzen ω_1 bis ω_5 möglich, da nur sie zu Frequenzverschiebungen führt, die mit obigen Erwartungswerten wenigstens einigermaßen verträglich sind; genaue Übereinstimmung kann man nicht verlangen, weil die Massen m_3 im Molekül nicht einheitlich sind. Es ergibt sich dann nämlich als experimenteller Befund:

$$r_1(\text{beob.}) = (1713 \cdot 791 \cdot 531) : (1710 \cdot 700 \cdot 483) = 1{\cdot}24,$$
$$r_2(\text{beob.}) = (1068 \cdot 396) : (1035 \cdot 335) = 1{\cdot}14.$$

Bei dieser Liniendeutung ist man allerdings, wie sich gleich zeigen wird, gezwungen, die Frequenz ω_4 gelegentlich mit $C-D$-Deformationsfrequenzen koinzidieren zu lassen.

B. Die zweite Gruppe besteht aus vier Frequenzen; man erhält sie, wenn man die inneren Schwingungen der als frei gedachten CH_3- bzw. CD_3-Gruppen ins Auge faßt. Die Schwingungsformen sind in Feld 7 dargestellt, die zugehörigen Frequenzen mit ω_1' bis ω_4' bezeichnet. In den Methylhaliden $CH_3 \cdot Cl$ und $CH_3 \cdot Br$ liegen diese Frequenzwerte nach Kohlrausch[2]) bei:

$$\omega_3' \sim 3040; \quad \omega_1' \sim 2950; \quad \omega_4' \sim 1435; \quad \omega_2' \sim 1280 \text{ bis } 1380.$$

Dementsprechend wird man für die leichten Acetylverbindungen in Feld 5 folgende Zuordnung treffen:

$$\omega_3' \sim 3020; \quad \omega_1' \sim 2935; \quad \omega_4' \sim 1435; \quad \omega_2' \sim 1360.$$

[1]) Kohlrausch, K. W. F. und Pongratz, A., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176. [2]) Kohlrausch, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 340.

Daß die polarisierte Deformationsfrequenz ω_2' so viel weniger intensiv ist als die depolarisierte ω_4' ist erstaunlich; doch scheinen diesbezüglich ganz eigenartige Verhältnisse vorzuliegen (vgl. z. B. den Befund an CH_4 und CD_4 bei MacWood und Urey)[1]).

Die erwarteten Werte für die analogen Frequenzen in CD_3 kann man in erster Näherung erhalten, wenn man bedenkt, daß bei diesen inneren Schwingungen im wesentlichen das Wasserstoff- gegen das C-Atom schwingt, für die Frequenz also die reduzierte Masse μ maßgebend ist, die für die $C-H$-Bindung 0·924, für die $C-D$-Bindung 1·716 beträgt. Das Verhältnis der Wurzeln aus diesen Massen: $[\sqrt{1·716/0·924} = 1·36]$, ist bestimmend für das ungefähr zu erwartende Frequenzverhältnis.

Korrekter, wenn auch nicht genauer, rechnet man, wenn man z. B. auf die Lechnerschen Formeln[2]) für ein pyramidenförmiges Valenzkraftsystem zurückgreift. Nach diesen gilt:

$$\omega_1' \cdot \omega_2' = C'' \left\{\frac{M+m}{m^2 M}\right\}^{1/2}; \quad \omega_3' \cdot \omega_4' = C'' \left\{\frac{1}{M m^2}\,[M + 3m + (M - 3m)\cos^2\beta]\right\}^{1/2}.$$

Mit $M = 12$, $m = 1$ bzw. 2, $\beta = 71°$ (Winkel zwischen Höhe und Kante der Pyramide) erhält man als Erwartungswert für die Produktverhältnisse:

$$r_1'(\text{ber.}) = (\omega_1' \cdot \omega_2' \text{ in } CH_3) : (\omega_1' \cdot \omega_2' \text{ in } CD_3) = 1·83 \quad \text{also nahe gleich}$$
$$r_2'(\text{ber.}) = (\omega_3' \cdot \omega_4' \text{ in } CH_3) : (\omega_3' \cdot \omega_4' \text{ in } CD_3) = 1·85 \quad 1·36^2 = 1·85.$$

Daraus ergibt sich, daß man in den schweren Acetylverbindungen von Feld 6 die folgende Zuordnung zu treffen hat:

$$\omega_1' \sim 2120; \quad \omega_2' \sim 1035; \quad \omega_3' \sim 2260; \quad \omega_4' \sim 1090.$$

Mit diesen Zahlen erhält man nämlich:

$$r_1'(\text{beob.}) = (2935 \cdot 1360) : (2120 \cdot 1036) = 1·83$$
$$r_2'(\text{beob.}) = (3020 \cdot 1435) : (2260 \cdot 1090) = 1·76.$$

Eine genaue Übereinstimmung zwischen Erwartung und Beobachtung ist auch hier nicht zu verlangen, denn erstere wurde für das freie, ungekoppelte Radikal CH_3 bzw. CD_3 ausgesprochen, letztere an der gebundenen Methylgruppe gewonnen; so ist es unter anderem sehr wohl denkbar, daß die im feien Pyramidenmodell zweifach entarteten Schwingungen ω_3' und ω_4' in der gebundenen Methylgruppe unter Umständen aufspalten. Über den störenden Einfluß von zufälliger Resonnanz, Anharmonizität der Schwingung und anderes mehr,

[1]) MacWood, G. E. und Urey, H. C., J. physic. Chem. **4** (1936) 402.

[2]) Lechner, F., Wiener Ber. **141** (1932) 633.

vergleiche man z. B. MacWood und Urey[1]) und die dort angegebene Literatur.

C. Die dritte Liniengruppe umfaßt drei Frequenzen. Das 7-atomige Molekül $CH_3 \cdot CO \cdot X$ hat 15 Schwingungsformen, von denen 6 zur Gruppe A (Kettenschwingungen), 6 weitere, und zwar 2 einfache und 2 zweifache zur Gruppe B ($C-H$-Schwingungen), somit die restlichen 3 zur Gruppe C gehören. Auch sie müssen im wesentlichen $C-H$-Schwingungen sein; fügt man nämlich zur 4-atomigen Kette $C \cdot CO \cdot X$ die drei H-Atome dazu, so wächst die Zahl der möglichen Schwingungsformen um 9, von denen 6 zu den schon besprochenen $C-H$-Schwingungen der Gruppe B, die restlichen drei zu „Knickschwingungen" gehören; es sind dies Schwingungen, die nur die gebundene Methylgruppe ausführen kann und die für das freie Radikal CH_3 zu Rotationen führen würden. An ihnen ist, wenn auch die Amplituden der $C-H$-Bindungen überwiegen, das ganze Molekül beteiligt. Wenn also für die Frequenzen der Gruppe A starke Abhängigkeit von X, schwache vom Übergang $CH_3 \rightarrow CD_3$ zu erwarten ist, wenn weiter die Frequenzen der Gruppe B nahezu unabhängig von X und stark abhängig vom Übergang $CH_3 \rightarrow CD_3$ sein müssen, so ist für die Frequenzen der Gruppe C mit einer Abhängigkeit sowohl von X als vom Übergang $CH_3 \rightarrow CD_3$ zu rechnen. Während somit die Liniengruppe A in den Feldern 1, 2, 3 wenig, in 5, 6 stark variiert und umgekehrt die Liniengruppe B in 1, 2, 3 stark, in 5, 6 wenig verschoben wird, ist für die Gruppe C in allen Feldern Verschiebung zu erwarten. Dieses Verhalten erschwert die Zuordnung und es ist nicht viel mehr als eine Vermutung, wenn in Fig. 1 die mit K bezeichnete Linie als eine zu einer solchen Knickschwingung gehörige Frequenz gedeutet wird. (In $CH_3 \cdot Cl$ bzw. CH_3Br liegt nach Kohlrausch eine solche Frequenz bei 1020 bzw. 950 cm^{-1}.)

Damit haben die meisten der in den behandelten Deuteroverbindungen beobachteten Linien eine plausible Zuordnung gefunden, die in mancher Hinsicht mit der von Angus, Leckie und Wilson[2]) angegebenen übereinstimmt, jedoch weitergehend und, wie ich glaube, besser begründet ist. Es muß jedoch noch auf einige Besonderheiten verwiesen werden, die zum Teil ungeklärt sind:

---

[1]) MacWood, G. E. und Urey, H. C., J. physic. Chem. **4** (1936) 402.

[2]) Angus, W. R., Leckie, A. H. und Wilson, C. L., Proc. Roy. Soc. London (A) **155** (1936) 183.

Die bisher nicht zugeordneten schwachen Linien in den Deuteroverbindungen bei $2060\,cm^{-1}$ lassen sich zwanglos als Obertöne $2060 = 2 \cdot 1030$ erklären. Die beobachtbare schwache Variation der Frequenzwerte 2060 verläuft im gleichen Sinn wie die Variation der Frequenzen um $1035\,cm^{-1}$. Nicht verständlich ist jedoch, warum ω_3 in Feld 2 eine leichte Zunahme beim Übergang

$$CH_3 \cdot CO \cdot OD \rightarrow CD_3 \cdot CO \cdot OH$$

zeigt; ferner, daß letzteres Molekül eine Frequenz bei $1435\,cm^{-1}$ aufweist, deren Deutung als Summationston $\omega_2 + \omega_3$ nicht befriedigen wird. Endlich muß auf die Abweichung verwiesen werden, die im Spektrum von $CD_3 \cdot CO \cdot Cl$ auftritt: Die als ω_4' gedeutete $C-D$-Deformationsfrequenz ist entweder nicht vorhanden oder nach höherem Werte (1116 statt $1090\,cm^{-1}$) verschoben und unerwartet schwach. Ob diese scheinbaren Abweichungen auf Mängel in der Deutung der Linien zurückzuführen sind, werden wohl nur sorgfältige Messungen der Polarisationsverhältnisse entscheiden können.

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. A. Dadieu in dessen Institut (Lehrkanzel für anorganische und physikalische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben) ausgeführt. Ihm, sowie Herrn Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch, der mich bei der Ausarbeitung des theoretischen Teiles weitgehendst unterstützte, spreche ich meinen besten Dank aus.

Das Ultrarotspektrum und die Grundschwingungsbanden der Kohlenwasserstoffe Diacetylen, Butadien und Vinylacetylen.

Von

E. Bartholomé und J. Karweil.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 3. 37.)

Mit einem Prismenspektrometer ($NaCl$- und KBr-Optik) wurden im Bereich zwischen 3 μ und 23 μ die Ultrarotspektren der gasförmigen Kohlenwasserstoffe C_4H_2, C_4H_4 und C_4H_6 untersucht. Mit einem Gitterspektrometer wurde eine Parallelbande von C_4H_2 aufgelöst und gezeigt, daß die lineare Gestalt dieses Moleküls weitgehend gesichert ist. Die Grundbanden von Diacetylen wurden erneut zugeordnet. Das wichtigste Ergebnis ist, daß die Knickschwingungen der C_4-Kette alle über 500 cm^{-1} liegen. Durch Analogiebetrachtungen konnten alle Grundschwingungen von C_4H_6 und C_4H_4 plausibel zugeordnet werden. Die für das Spektrum gültigen Auswahlregeln zeigen, daß die Mehrzahl der Moleküle im Butadien um die $C-C$-Achse bei Zimmertemperatur rotieren. Eine rohe Abschätzung der Potentialmulde aus der Zahl der rotierenden Moleküle ergibt eine Tiefe von $\sim$ 200 cal.

1. Einleitung.

Obwohl die Zahl der Substanzen, deren Raman-, und in beschränkterem Umfange Ultrarotspektrum untersucht wurde, sehr groß ist, liegen nur bei einigen wenigen Substanzen Deutungen des vollständigen Schwingungsspektrums vor. Der Grund hierfür ist einmal die große Anzahl der Schwingungsfrequenzen bei vielatomigen Molekülen. Da weiter die einzigen hypothesenfreien Hilfsmittel für eine Zuordnung: Analyse der Rotationsstruktur, Messungen des Depolarisationsgrades und Feststellung der Auswahlregeln, an das Vorhandensein genügend zahlreicher Symmetrieelemente geknüpft sind und bei vielatomigen Molekülen versagen, ist eine eindeutige Zuordnung aller Normalschwingungen bei komplizierten Atomen überhaupt nicht möglich.

Es hat sich aber bei den Molekülen, die noch eine Zuordnung zuließen, herausgestellt, daß man in vielen Fällen[1]) einzelne Normalschwingungen in bestimmten Atomgruppen im Molekül lokalisieren kann, in dem Sinne, daß der Rest des Moleküls bei diesen Schwingungen nur unwesentlich mitbeteiligt ist. Umgekehrt ändern

[1]) Über die Gültigkeit dieser Regel vgl.: Bartholomé, E. und Teller, E., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 366.

Substitutionen in größerer Entfernung von der betrachteten Gruppe nicht sehr die Größe dieser Gruppenfrequenzen. Dieser Erfahrungssatz ermöglicht es nun, das Spektrum einer komplizierten Substanz aus den einzelnen Gruppenschwingungen aufzubauen, indem man zunächst die den isolierten Gruppen zugehörigen Frequenzen zu identifizieren sucht. Die bei der Zusammenfügung der Gruppen neu auftretenden Schwingungen sind dann den gegenseitigen Schwingungen der Einzelgruppen zuzuordnen.

Bei Kohlenwasserstoffen herrscht vor allem noch Unsicherheit über die Knickschwingungen der beim Zusammenführen einzelner Reste entstehenden Kohlenstoffkette. Es wurde deshalb für einige Kohlenwasserstoffe der C_4-Kette vor allem das langwellige Ultrarotspektrum, wo diese Schwingungen zu erwarten sind, untersucht. Für den Fall des Diacetylens existieren so viele Auswahlregeln, daß hier noch eine eindeutige Zuordnung möglich ist. Darum wurde vor allem an dieser Substanz das für eine Deutung notwendige Material vermehrt. In Analogie zu diesem Spektrum konnten dann auch die Grundschwingungen der etwas komplizierteren Substanzen C_4H_4 und C_4H_6, wenn auch nicht mehr zwangsläufig, so doch mit großer Wahrscheinlichkeit festgelegt werden.

So ist es möglich, durch schrittweises Vorrücken von bekannten zu unbekannten Spektren, verhältnismäßig sichere Aussagen auch über solche Spektren zu machen, an denen eine exakte Untersuchung nicht mehr möglich ist. Eine solche Zuordnung ist von großer Bedeutung für die statistische Berechnung thermodynamischer Größen. Auch wenn die Deutung in einzelnen Punkten noch verbesserungsfähig sein mag, ist die Angabe der ungefähren Lage des Frequenzbereiches, in dem die einzelnen Kettenschwingungen zu suchen sind, von großer Wichtigkeit, da für die Berechnung von chemischen Gleichgewichten diese Sicherheit in vielen Fällen genügt.

2. Experimentelle Einzelheiten.

Das verwendete Prismenspektrometer ist schon früher beschrieben worden[1]). Für das Gebiet von 15—23 μ stand ein *KBr*-Prisma von 6 cm Höhe und 8·6 cm Basislänge zur Verfügung. Das Gebiet von 3—15 μ wurde mit einem Steinsalzprisma von 5 cm Höhe und 5 cm Basislänge untersucht. Der für die Untersuchung der Feinstruktur einer Parallelbande von Diacetylen verwendete Gitterspektrograph

[1]) Bartholomé, E., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 131.

wird in einer späteren Arbeit näher beschrieben werden. Er besteht aus einem Vorzerleger mit *KCl*-Prisma und einem Echelettegitter von 8·5 × 8·5 cm Fläche und 3000 Furchen pro Zentimeter. Die spektrale Spaltbreite beträgt bei 5 μ etwa 2 cm^{-1}.

Die gemessenen Gase sind uns vom Ammoniaklaboratorium der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellt worden. Nach dem Versandbericht besaßen sie eine Reinheit von mindestens 99%. Doch zeigte das Spektrum des untersuchten Diacetylens, daß dieses Gas etwa ~10% Vinylacetylen enthielt.

3. Die Grundschwingungen des Diacetylens.

Das Molekül C_4H_2 ist im langwelligen Ultrarot von BARTHOLOMÉ[1]) gemessen worden. Im photographischen Ultrarot haben GÄNSWEIN und MECKE[2]) Obertöne der $C-H$-Schwingungen erhalten. TIMM und MECKE[3]) haben das RAMAN-Spektrum untersucht. Nach diesen Arbeiten kann die Lage der fünf Valenzschwingungen als gesichert gelten. Die von den erwähnten Autoren gegebenen Zuordnungen unterscheiden sich jedoch durch die Angaben über die Lage der vier Deformationsschwingungen. Sicher ist die im RAMAN-Effekt gefundene Bande bei 488 cm^{-1} als die eine der beiden symmetrischen δ-Schwingungen anzusprechen. Weiter wurde übereinstimmend die stärkste Bande einer im Ultrarot bei 705 cm^{-1} auftretenden Doppelbande als eine der antisymmetrischen Schwingungen gedeutet. Es fehlten damit noch je eine antisymmetrische und eine symmetrische Schwingung. In den früheren Deutungen wurde eine von diesen bei 200 cm^{-1} die andere bei 700 cm^{-1} angenommen. Entscheidend für diese Zuordnung war, daß die entsprechende Bande bei dem zu Diacetylen elektronengleichen Dicyan nach einem Vorschlag von MECKE[4]) bei 230 cm^{-1} angenommen wurde. Nun haben aber Messungen der spezifischen Wärme von $(CN)_2$[5]) gezeigt, daß diese Zuordnung sich nicht halten läßt. Man muß vielmehr eine im Ultrarot kräftig auftretende Bande bei 740 cm^{-1} als Grundton ansehen, während die Frequenz 230 sich zwanglos als Differenzton (740 cm^{-1} − 510 cm^{-1} = 230 cm^{-1}) deuten läßt. Die Knickschwingungen der Dicyankette liegen also beide in dem Spektralgebiet über 500 cm^{-1}.

---

[1]) BARTHOLOMÉ, E., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 152. [2]) GÄNSWEIN und MECKE, R., Z. Physik **99** (1936) 189. [3]) TIMM, B. und MECKE, R., Z. Physik **94** (1935) 1. [4]) MECKE, R., Hd. u. Jahrb. Chem. Phys. Bd. 9/II. S. 377. [5]) EUCKEN, A. und BERTRAM, A., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 761.

Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, daß die ganz ähnlich gebaute C_4-Kette im Diacetylen Schwingungen bei 200 cm^{-1} besitzt.

Um das Erfahrungsmaterial für eine erneute Zuordnung zu vermehren, wurde deshalb zunächst das langwellige Ultrarot bis 440 cm^{-1} untersucht. Jenseits der schon erwähnten starken Doppelbande konnte keine merkliche Absorption festgestellt werden. Die gesuchte antisymmetrische Knickschwingung liegt also nicht in diesem Bereich. Eine noch tiefere Lage ist aber nach der Analogie zum Dicyan ausgeschlossen.

Daraufhin wurde die Doppelbande bei 705 cm^{-1} mit größerer Auflösung (größere Lichtintensität und entsprechend kleinere Spaltbreite) als in der früheren Arbeit untersucht. Es ergab sich, daß beide Banden, die jetzt deutlich getrennt erscheinen, fast gleich intensiv sind (Fig. 1). Es geht daher nicht an, die eine als Grundton, die andere aber als Oberton zu deuten. Man hat vielmehr in ihnen, wie auch die Analogie zum C_2H_2 und $(CN)_2$ zeigt, die beiden antisymmetrischen Knickschwingungen zu sehen. Die bessere Auflösung gestattete auch eine genauere Bestimmung der beiden Frequenzen, die jetzt zu 690 und 708 cm^{-1} gemessen wurden.

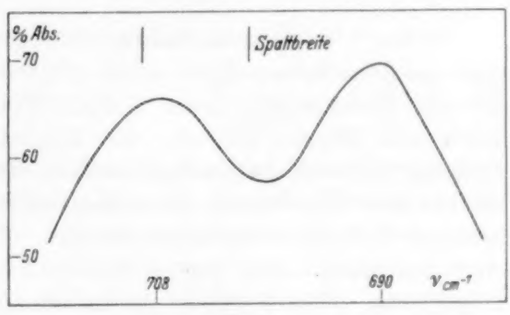


Fig. 1.

Die letzte experimentell noch nicht unmittelbar ermittelte δ-Schwingung läßt sich in Analogie zum C_2H_2 aus den Kombinationsbeziehungen

$$1440\ \text{cm}^{-1} = 708\ \text{cm}^{-1} + \delta_2(s)$$
$$690\ \text{cm}^{-1} + \delta_2(s)$$

und

$$231\ \text{cm}^{-1} = \delta_2(s) - 488\ \text{cm}^{-1}$$

zu ~ 730 cm^{-1} bestimmen. Wie bei den anderen linearen Molekülen mit ähnlichen Maßen (abgesehen von den schon erwähnten C_2H_2 und $(CN)_2$ sind vergleichbar CO_2, N_2O, COS, CS_2, HCN) liegen also auch beim C_4H_2 die Knickschwingungen der Kette in dem Gebiet > 500 cm^{-1}.

Die übrigen gefundenen Banden lassen sich mit den angegebenen Grundtönen in befriedigender Weise als Obertöne darstellen (Tabelle 1).

Tabelle 1.

	ν	J	Deutung		ν	J	Deutung
Ra.	231	0	$\vartheta_2(s) - \vartheta_1(s)$	Ra.	2183	10	$\nu_{C\equiv C}(s)$
Ra.	411	1	$\nu_{C-C}(s) + \vartheta_1(s) - \vartheta_2(s)$	UR.	2950	7	$\nu_{C\equiv C}(s) + \vartheta_1(a)$
Ra.	488	2	$\vartheta_1(s)$	UR.	2980	8	$\nu_{C\equiv C}(s) + \vartheta_2(a)$
Ra.	644	2	$\nu_{C-C}(s)$	UR.	3030	10	$\nu_{C\equiv C}(a) + 2\,\vartheta_1(s)$
UR.	690	70	$\vartheta_1(a)$	UR.	3120	10	$\nu_{C-C}(s) + \vartheta_1(s) + \nu_{C\equiv C}(a)$
UR.	708	70	$\vartheta_2(a)$	Ra.	3350	30	$\nu_{CH}(a)$
UR.	1235	100	$\left.\begin{matrix}\vartheta_1(a)\\ \vartheta_2(a)\end{matrix}\right\} + \vartheta_1(s)$	UR.	3550	3	$\nu_{C\equiv C}(a) + 2\,\vartheta_2(s)$
				UR.	3920	10	$\nu_{C-H}(a) + \left\{\begin{matrix}\vartheta_1(s)\\ \vartheta_2(s)\end{matrix}\right.$
UR.	1444	15	$\left.\begin{matrix}\vartheta_1(a)\\ \vartheta_2(a)\end{matrix}\right\} + \vartheta_2(s)$	UR.	6500	3	$\nu_{C-H}(a) + \nu_{C-H}(s)$
UR.	2024	30	$\nu_{C\equiv C}(a)$				

Wierl[1]) hatte aus Elektronenbeugungsversuchen geschlossen, daß das Diacetylenmolekül nicht gestreckt, sondern gewinkelt ist. Obwohl Brockway[2]) diesen Schluß Wierls widerlegt hat, halten Timm und Mecke (loc. cit.) die Möglichkeit einer Knickung der C_4-Kette nicht für ganz ausgeschlossen. Ihre Argumente sind einmal die bei ihrer Zuordnung vorkommenden Verstöße gegen die für den linearen Fall geltenden Auswahlregeln. Tabelle 1 zeigt jedoch, daß eine Zuordnung ohne solche Durchbrechungen der Auswahlregeln möglich ist. Weiter führen sie die Kompliziertheit der Rotationsstruktur bei den im photographischen Ultrarot liegenden Obertönen an. Nun brauchen aber so hohe Obertöne, vor allem wenn schon Knickschwingungen merklich angeregt sind, keineswegs mehr eine für starre Moleküle berechnete Rotationsstruktur zeigen.

Wir haben deshalb versucht, die Grundbande einer Parallelschwingung mit dem Gitterspektrographen aufzulösen. Bei der $C-H$-Frequenz 3350 cm^{-1} mißlang dieser Versuch. Das in der Substanz enthaltene Vinylacetylen verdeckte die C_4H_2-Bande vollständig[3]). Die Meßergebnisse an der $C\equiv C$-Bande bei 2020 cm^{-1} [4]) sind in Fig. 2 aufgezeichnet. Man bemerkt zwar auch hier den störenden Einfluß der Verunreinigung. Es war aber möglich, durch Messung einer entsprechenden Schichtdicke C_4H_4 diesen Einfluß zu eliminieren.

[1]) Wierl, R., Ann. Physik (5) **13** (1932) 453. [2]) Brockway, L. O., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **19** (1933) 868. [3]) Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß auch bei Gänswein und Mecke eine kleine als Verunreinigung vorhandene Menge Vinylacetylen die komplizierte Struktur verursacht hat. [4]) Die Gittermessung ergab für die Stelle der Null-Lücke 2020 cm^{-1}.

Die auf diese Weise korrigierte Kurve zeigt dann den regelmäßigen Verlauf, wie man ihn für ein lineares Molekül erwarten muß. Da aber die Störung gerade an der Stelle liegt, an der im Falle einer Knickung der Q-Zweig auftreten würde, kann unsere Messung keinen endgültigen Entscheid über eine eventuelle Winkelung des C_4H_2-Moleküls geben. Man erkennt jedoch, daß, wenn ein Q-Zweig vorhanden sein sollte, dieser zweifellos nur sehr schwach sein kann, so daß man dem Diacetylen zumindest einen sehr hohen Grad an Linearität zuschreiben muß.

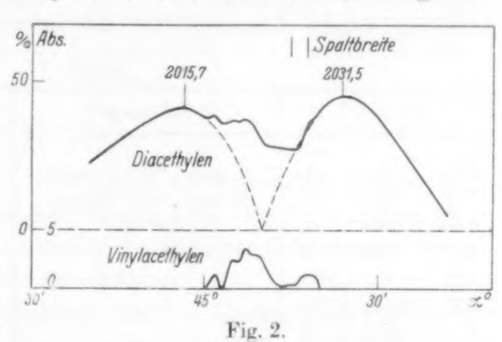


Fig. 2.

Aus dem Abstand der Maxima von P- und R-Zweig ergibt sich das Trägheitsmoment zu $180 \cdot 10^{40} \pm 10\%$. Da die Zweige zur Mitte hin steiler abfallen als zu den Rändern, ist dieser Wert infolge der endlichen Spaltbreite eher zu klein als zu groß. Berechnet man das Trägheitsmoment mit den aus dem Acetylenspektrum [1]) bekannten $C-H$- und $C\equiv C$-Abständen sowie mit dem von Brockway angegebenen $C-C$-Abstand, so erhält man $190 \cdot 10^{40} \pm 4\%$. Die beiden Werte sind also in guter Übereinstimmung [2]).

[1]) Herzberg, G., Patat, F. und Spinks, I. W. T., Z. Physik **92** (1934) 87.

[2]) Rechnet man für das Molekül C_4H_2 die Größe der Valenzschwingungen mit den aus dem C_2H_2 bekannten $C-H$- und $C\equiv C$-Bindungskräften und der aus dem Äthanspektrum bekannten $C-C$-Kraft aus, so findet man, daß die berechneten $C-H$- und $C\equiv C$-Schwingungen mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut übereinstimmen; dagegen liegt die beobachtete $C-C$-Schwingung sehr viel tiefer als die berechnete (Bartholomé, E., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 152). Ermittelt man aus der experimentellen Frequenz umgekehrt die Valenzkraft der $C-C$-Bindung, so folgt für diese ein $\sim 20\%$ kleinerer Wert als aus der Frequenz $990\ cm^{-1}$ vom Äthan. Diese Abweichung ist sehr viel größer als die Unsicherheit der Rechnung mit einfachen Valenzkräften. Gerade bei den Acetylenmolekülen mit den sehr großen Unterschieden in den einzelnen Valenzkräften hat sich die anschauliche Rechnung sehr gut bewährt (Morino, J., Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **23** (1934) 232). Wie die Rechnungen von Wu und Shen (Chin. J. Phys. **2** (1936) 128) mit den exakten aber unanschaulichen Kraftkonstanten zeigt, wird auch bei der Berücksichtigung der Wechselwirkung entfernterer Atome dieser Unterschied nicht kleiner, sondern sogar noch größer. Daher folgt mit großer Sicherheit, daß im Diacetylen die Valenzkraft der $C-C$-Bindung gegenüber dem Äthan sehr merklich geschwächt ist.

4. Die Grundschwingungen des Butadiens.

Das RAMAN-Spektrum von Butadien ist von DADIEU und KOHLRAUSCH[1]) untersucht worden: GÄNSWEIN und MECKE (loc. cit.) haben die Obertöne im photographischen Ultrarot gemessen. Unsere im langwelligen Ultrarot erhaltenen Banden sind zusammen mit den Ergebnissen des RAMAN-Effektes in Tabelle 2 wiedergegeben. Unter J sind qualitative Angaben über die Intensität gemacht.

Tabelle 2.

	ν	J	Deutung		ν	J	Deutung
Ra.	513	4	$\delta_{1\,(\text{Kette})}$ und $\delta_{2\,(\text{Kette})}$	UR.	1385	7	δ_{CH}
UR.	520	20	$\delta_{3\,(\text{Kette})}$ und $\delta_{4\,(\text{Kette})}$	Ra.	1436	4	δ_{CH_2}
UR.	665	1	Oberton	UR.	1470	2	δ_{CH_2}
Ra.	906	2b	δ_{Vinyl}	UR.	1590	22	$\nu_{C=C}$
UR.	912	100	ν_{C-C}?	Ra.	1634	10	$\nu_{C=C}$
UR.	1010	70	δ_{Vinyl}	UR.	1785	5	Oberton
Ra.	1204	5	δ_{Vinyl}	UR.	2705	3	Oberton
Ra.	1277	4	δ_{CH}	Ra.	3000	5	ν_{C-H}
UR.	1285	2	Oberton	Ra.	3090	2	ν_{C-H}

Als zehnatomiges nichtlineares Molekül besitzt Butadien 24 Normalschwingungen. Nimmt man an, daß durch die Wechselwirkung der beiden Vinylgruppen die freie Drehbarkeit um die $C-C$-Bindung bei Zimmertemperatur aufgehoben ist (Fall I), so kann das Molekül in den beiden Konfigurationen

H₂C=CH–CH=CH₂ (trans) und (cis)

vorliegen. Im ersten Falle Ia besitzt das Molekül ein Symmetriezentrum (Symmetrieklasse S_2 oder i). Dann zerfallen die Schwingungen in solche, die symmetrisch zum Zentrum sind und daher im RAMAN-Effekt erlaubt, im Ultrarot verboten sind, und in solche, die antisymmetrisch zum Zentrum sind, im RAMAN-Effekt verboten und im Ultrarot erlaubt sind[2]). Im zweiten Fall Ib besitzt das Molekül

[1]) DADIEU, A. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1637. [2]) Vgl. PLACZECK, G., Leipzig. Vortr. **1931**, 86.

eine Symmetrieachse C_2 und zwei durch diese Achse gehende Symmetrieebenen σ_x und σ_y (Symmetrieklasse C_{2v}). Die Auswahlregeln gibt die folgende, G. PLACZEK (loc. cit.) entnommene Tabelle 3.

Tabelle 3.

Schwingungsklasse	Symmetrisch zu	Antisymmetrisch zu	RAMAN-Effekt	Depolarisationsgrad	Ultrarot
A_1	C_2, σ_x, σ_y	—	$c_{xy} = c_{xz} = 0$	—	$M_x = M_y = 0$
A_2	C_2	σ_x, σ_y	nur $c_{xy} \neq 0$	$^3/_4$	v
B_1	σ_y	C_2, σ_x	nur $c_{xz} \neq 0$	$^3/_4$	$M_x = M_z = 0$
B_2	σ_x	C_2 σ_y	nur $c_{xz} \neq 0$	$^3/_4$	$M_y = M_z = 0$

Im RAMAN-Effekt sind alle, im Ultrarot alle außer den A_2-Schwingungen (zu denen z. B. die Drillschwingung um die C—C-Achse gehört) erlaubt. Da ebenso wie im ersten Falle keine Entartungen vorkommen, ist das Spektrum sehr linienreich.

Nimmt man dagegen an, daß um die C—C-Achse freie Drehbarkeit herrscht (Fall II), dann werden die Moleküle innerhalb der mittleren Lebensdauer eines Schwingungsquantes soviele Umdrehungen ausgeführt haben, daß man zur Ableitung der Auswahlregeln für die Schwingungen das Molekül als rotationssymmetrisch um die C—C-Achse ansehen darf[1]). Es besitzt dann wie das Molekül C_4H_2 die Symmetrie $D_{\infty h}$. Die Schwingungen zerfallen in zum Zentrum symmetrische, im RAMAN-Effekt aktive und in zum Zentrum antisymmetrische im Ultrarot aktive Schwingungen. Die Schwingungen senkrecht zur C—C-Achse sind entartet.

Ist die Rotation so stark gehemmt, daß ein Teil der Moleküle bei Zimmertemperatur in den Extremlagen Ia und Ib vorliegt, ein Teil dagegen rotiert, dann wird man einen Übergang zwischen den verschiedenen Auswahlregeln erwarten. Die entarteten Schwingungen von II spalten auf. Außerdem werden die nur in Fall Ib erlaubten Schwingungen, wenn auch nur schwach, auftreten.

Zur näheren Charakterisierung lassen sich die Normalschwingungen des Butadiens einteilen in die inneren Schwingungen der Vinylgruppen (die durch die bei der Aneinanderführung auftretende Resonanz mehr oder weniger in symmetrische und antisymmetrische Schwingungen aufspalten) und in Schwingungen der Vinylgruppen

[1]) Dies gilt auch bei gehemmter Rotation, wenn die Moleküle während der Lebensdauer eines Schwingungsquantes eine nicht zu kleine Wahrscheinlichkeit besitzen, umzuklappen.

gegeneinander. Jede Vinylgruppe besitzt drei $C-H$-Valenzschwingungen, die bei $3000\ \mathrm{cm}^{-1}$ zu suchen sind. Im Raman-Effekt sind zwei Banden bei $3000\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $3090\ \mathrm{cm}^{-1}$ gefunden worden. Dieses sind also die symmetrischen Schwingungen. Eine von ihnen muß als entartet aufgefaßt werden. Aus den Beobachtungen im photographischen Ultrarot kann man schließen, daß die drei antisymmetrischen $C-H$-Schwingungen ebenfalls in diesem Bereich liegen. Die symmetrische $C=C$-Valenzschwingung findet sich im Raman-Effekt bei $1634\ \mathrm{cm}^{-1}$, die antisymmetrische ergibt sich aus der Ultrarotmessung zu $1575\ \mathrm{cm}^{-1}$. Hier ist also die Resonanzaufspaltung schon merklich.

Die Zuordnung der Deformationsschwingungen der Vinylgruppe läßt sich nicht mehr so eindeutig durchführen wie die der Valenzschwingungen. Wie zahlreiche Beispiele zeigen, liegt bei $1440\ \mathrm{cm}^{-1}$ eine Frequenz der CH_2-Gruppe. Mit dieser ist also $1470\ \mathrm{cm}^{-1}$ (UR.) und $1436\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Ra.) zu identifizieren. Für die $C-H$-Gruppe charakteristisch ist eine Frequenz bei $1300\ \mathrm{cm}^{-1}$. Wahrscheinlich dürften mit dieser die Banden $1385\ \mathrm{cm}^{-1}$ (UR.) und $1277\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Ra.) zu identifizieren sein. Die große Resonanzaufspaltung ist durch die Nähe der beiden Gruppen zu verstehen. Es bleiben dann noch zweimal zwei Schwingungen, die den Banden $708\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $740\ \mathrm{cm}^{-1}$ beim C_4H_6 entsprechen und die beim Äthylen bei $\sim 900\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $1100\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegen. Da bei diesen Schwingungen die C_4-Kette merklich mitschwingt, müssen sie bei den Schwingungen der Vinylgruppen gegeneinander behandelt werden.

Die letzte Gruppe der Vinylschwingungen besteht aus den Drillschwingungen um die $C=C$-Bindungen. Aus Messungen der spezifischen Wärme folgern Eucken und Parts[1]), daß diese Bande beim Äthylen bei $\sim 800\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegt. Durch eine etwas andere Zuordnung kommen Teller und Topley[2]) zum Wert $\sim 1100\ \mathrm{cm}^{-1}$. Während im Äthylen beide CH_2-Gruppen mit gleicher Amplitude schwingen, wird im Butadien praktisch sich nur je eine CH_2-Gruppe relativ zu der $=C\begin{smallmatrix}H\\C_{---}\end{smallmatrix}$ Ebene bewegen, da durch den Ersatz des H durch den Kettenrest die zweite Gruppe als unendlich schwer gegenüber den leichten Wasserstoffen aufgefaßt werden darf. Die beiden Drillfrequenzen werden also $\sqrt{2}$ mal schneller sein als im Äthylen. Man kommt so zu Werten von $\sim 1200\ \mathrm{cm}^{-1}$ oder $1550\ \mathrm{cm}^{-1}$, je nachdem

[1]) Eucken, A. und Parts, A., Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1932**, 274. [2]) Teller, E. und Topley, B., Chem. Soc. J. **2935**, 885.

welcher Zuordnung für Äthylen man sich anschließt. Wir möchten keine der beobachteten Frequenzen diesen Schwingungen zuordnen, da sie nur im RAMAN-Effekt und auch da nur sehr schwach zu erwarten sind.

Sechs (bzw. bei Rotation um die $C—C$-Achse fünf) Frequenzen sind den Schwingungen der Vinylgruppen gegeneinander zuzuschreiben. Bei behinderter Rotation wird die sechste Frequenz sehr tief sein. Beobachtet ist im RAMAN-Effekt keine solche tiefe Frequenz. Die Ultrarotmessungen reichen jedoch nur bis 450 cm^{-1}, so daß hier noch eine Frequenz tiefer liegen könnte. Von den übrigen fünf ist eine Schwingung als Valenzschwingung der $C—C$-Bindung anzusprechen. Im RAMAN-Effekt ist sie für alle Konfigurationen erlaubt. Als totalsymmetrische Schwingung darf sie keine Rotationsstruktur aufweisen. Im Ultrarot ist sie nur für die wannenförmige Konfiguration Ib aktiv. Rechnet man nach dem reinen Valenzkraftschema die ungefähre Lage der Bande aus, so ergibt sich, daß die Bande bei ungefähr 800 bis 950 cm^{-1} zu suchen ist. In diesem Bereich liegt nur die breite Bande bei 906 cm^{-1}. Aus der Angabe „breit“ folgt, daß diese Bande nicht eine totalsymmetrische sein kann. Eine andere RAMAN-Bande ist aber nicht gefunden worden. Es muß also entweder 906 cm^{-1} die $C—C$-Schwingung enthalten bzw. überdecken, oder die entsprechende Bande ist, wie die Analogie zum C_4H_2 vermuten läßt, so schwach, daß sie bisher nicht entdeckt worden ist. Die den restlichen Schwingungen analogen Banden finden sich im C_4H_2 bei 690 cm^{-1} (UR.) und 488 cm^{-1} (Ra.). Sie sind beide entartet. Im Spektrum des Butadiens finden sich in diesem Frequenzbereich ebenfalls nur zwei Banden, und zwar 520 cm^{-1} (UR.) und 513 cm^{-1} (Ra.). Diese sind also sicher zwei von den gesuchten Frequenzen. Höchstwahrscheinlich ist aber jede dieser Banden doppelt zu zählen. Sie entsprechen damit allen Knickungen der C_4-Kette. Das Beispiel der analogen Schwingungen bei CH_3OH und C_2H_5D[1]) zeigt nämlich, daß bei Aufhebung der Entartung eine Aufspaltung von 2 bis 4% der ursprünglichen Frequenz auftritt. Eine solche Aufspaltung hätte sich aber bei dem Auflösungsvermögen unserer Apparatur deutlich bemerkbar machen müssen. Aus dem Fehlen der Aufspaltung folgt, daß bei der Mehrzahl der Moleküle diese Schwingungen entartet sind. Dieses ist nur bei der Konfiguration II, d. h. bei praktisch freier Rotation möglich.

[1]) BARTHOLOMÉ, E. und SACHSSE, H., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 40.

Für die noch fehlenden vier Deformationsschwingungen der Vinylgruppe bleiben dann die Banden 1005 cm^{-1} und 908 cm^{-1} im Ultrarot sowie 906 cm^{-1} und 1204 cm^{-1} im RAMAN-Spektrum übrig. Die im Ultrarot außerdem gefundenen Banden 665 cm^{-1}, 1285 cm^{-1}, 1785 cm^{-1} und 2705 cm^{-1} lassen sich leicht, aber bei der Fülle der Grundfrequenzen natürlich nicht eindeutig als Kombinationstöne deuten.

Aus der getroffenen Zuordnung ergibt sich ein wichtiges Resultat für die sterischen Eigenschaften des Butadiens. Weil nur die Hälfte der Banden im Ultrarot die andere nur im RAMAN-Effekt aktiv ist, muß zumindest bei der Mehrzahl der Moleküle ein Symmetriezentrum vorhanden sein. Bei diesen muß also Konfiguration Ia oder II vorliegen. Die Wannenform Ib läßt sich im Spektrum überhaupt nicht nachweisen. Weil die Deformationsschwingungen der Kette entartet sind, muß die Mehrzahl der Moleküle in II vorliegen, d. h. um die *C—C*-Achse rotieren. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß von der entarteten Bande der rotierenden Moleküle noch eine schwache Doppelbande, die von den nichtrotierenden Molekülen herrührt, verdeckt wird[1]). Man hat also ähnliche Verhältnisse wie im Äthan[2]), wo ein Teil der Moleküle bei Zimmertemperatur rotiert, während der Rest der Moleküle um die *C—C*-Achse Pendelschwingungen ausführt. Beim Butadien muß aber die Zahl der rotierenden Moleküle größer sein als die der nichtrotierenden, da sonst die Bande 520 cm^{-1} aufgespalten erscheinen müßte. Nimmt man an, daß mindestens 75% der Moleküle rotieren und daß deren Energie nicht sehr über dem Maximum der Potentialkurve liegt, so erhält man für die effektive Höhe dieser Potentialkurve (gerechnet vom Nullpunktsniveau) einen Höchstwert von 200 cal. Wenn noch höhere Rotationsquanten in merklicher Anzahl angeregt sind, muß diese Zahl erniedrigt werden.

5. Die Grundschwingungen des Vinylacetylens.

Das Molekül ist im RAMAN-Effekt von GLOCKLER und DAVIS[3]) sowie von TIMM und MECKE[4]) untersucht worden. Die Ergebnisse des

[1]) Aus dem Fehlen der Wannenform kann man schon schließen, daß praktisch alle Moleküle rotieren. Die Hemmung der Rotation wird nämlich im wesentlichen nur durch die Anziehung der beiden *H*-Atome verursacht, während die Wechselwirkung der entfernter sitzenden CH_2-Gruppen nicht von Bedeutung sein dürfte. Wenn also die Rotation gehemmt ist, müßte man schon die Wannenform erwarten.

[2]) EUCKEN, A. u. WEIGERT, K., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 265. [3]) GLOCKLER, G. und DAVIS, H. M., J. chem. Physics **2** (1934) 880. [4]) TIMM, B. und MECKE, R., loc. cit.

Raman-Effektes sind zusammen mit unseren Ergebnissen in Tabelle 4 wiedergegeben. Als Molekül mit acht Atomen besitzt Vinylacetylen 18 Normalschwingungen, die alle im Ultrarot und Raman-Effekt aktiv sein können und nicht entartet sind. Zur näheren Charakterisierung lassen sich die Schwingungen einteilen in die inneren Schwingungen der Gruppe $-C\equiv C-H$, die inneren Schwingungen der Vinylgruppe und in die Schwingungen der beiden Gruppen gegeneinander.

Tabelle 4.

	ν	J	Deutung		ν	J	Deutung
Ra. (1)	219	4 b	Oberton	Ra. (1)	1288	4 s	$\delta_{CH\,(\mathrm{Vinyl})}$
Ra. (1)	309	4 b	Oberton	Ra. (2)	1285	1	
UR.	515	2 } O	$\delta_{1\,(\mathrm{Kette})}$	UR.	1410	2	$\delta_{CH_2\,(\mathrm{Vinyl})}$
UR.	535	2	$\delta_{2\,(\mathrm{Kette})}$	Ra. (1)	1405	45	
Ra. (1)	538	4 s		Ra. (2)	1397	0	
UR.	615	100	$\delta_{3\,(\mathrm{Kette})}$	UR.	1600	8	$\nu_{C=C\,(\mathrm{Vinyl})}$
Ra. (1)	625	4 b	$\delta_{4\,(\mathrm{Kette})}$	Ra. (1)	1595	5 s	
Ra. (2)	629	0		Ra. (2)	1599	4	
Ra. (1)	678	2 b	$\delta_{CH\,(\mathrm{Acetylen})}$	UR.	1835	2	Oberton
Ra. (1)	875	3 s	ν_{C-C}	Ra. (1)	2098·5	6	$\nu_{C\equiv C\,(\mathrm{Acetylen})}$
Ra. (1)	928	2 s	δ_{Vinyl} und Oberton	Ra. (2)	2098	10	
UR.	935	30		UR.	2815	1	Oberton
UR.	950	30		Ra. (1)	3011	4 s	$\nu_{CH\,(\mathrm{Vinyl})}$
UR.	1058	4	δ_{Vinyl} und Oberton	Ra. (1)	3010	1	
UR.	1090	4		Ra. (1)	3098	0	
Ra. (1)	1091	2 s		Ra. (2)	3102	25	
UR.	1245	20	Oberton	Ra. (1)	3305	15	$\nu_{CH\,(\mathrm{Acetylen})}$

Ra. (1) = Glockler und Davis, Ra. (2) = Gänswein und Mecke.

Die beiden Valenzschwingungen der $C\equiv C-H$-Gruppe liegen bei 3305 cm^{-1} (Ra.) und 2098 cm^{-1} (Ra.) an der erwarteten Stelle. Die beiden Deformationsschwingungen, die beim linearen Acetylen in eine entartete Schwingung zusammenfallen, dürften beim Vinylacetylen nicht weit aufspalten. Wir ordnen ihnen die als breit bezeichnete Bande 678 cm^{-1} (Ra.) zu.

Von den Valenzschwingungen der Vinylgruppen liegen die drei $C-H$-Schwingungen bei 3100 cm^{-1} (Ra.) und 3010 cm^{-1} (Ra.) (von denen eine doppelt zu zählen ist). Bei 1600 cm^{-1} (UR. und Ra.) liegt die $C=C$-Frequenz. Die Schwingung δ_{CH_2} findet sich bei 1400 cm^{-1} (UR. und Ra.), δ_{CH} bei 1285 cm^{-1} (UR. und Ra.). Die beiden restlichen Knickschwingungen der Vinylgruppe dürften in Analogie zum Butadien und Äthylen mit 930 cm^{-1} (UR. und Ra.) und 1090 cm^{-1}

(UR. und Ra.) zu identifizieren sein. Die Drillschwingung um die $C=C$-Bindung ist wieder mit 1200 cm^{-1} oder 1550 cm^{-1} anzusetzen.

Von den Schwingungen der beiden Gruppen gegeneinander ist die $C-C$-Frequenz im Raman-Effekt bei 875 cm^{-1} gefunden. Im Ultrarot liegt dieses Spektralgebiet im Abfall einer starken Bande bei 930 cm^{-1}, so daß über die Existenz einer schwachen Bande nichts ausgesagt werden kann. Als die Deformationsschwingungen der C_4-Kette möchten wir nach den in dem vorigen Paragraphen am Diacetylen und Butadien gewonnenen Resultaten die Banden 515 cm^{-1} (UR.) und 535 cm^{-1} (UR. und Ra.) sowie 615 cm^{-1} (UR.) und 629 cm^{-1} (Ra.) ansprechen.

Bei dieser Deutung müssen zwar die von Glockler und Davies mit Stärke 4 bei 219 und 309 cm^{-1} angegebenen Raman-Banden als Differenztöne gedeutet werden. Die von diesen Autoren angegebenen Photometerkurven zeigen aber in dem fraglichen Gebiet eine breite kontinuierliche Schwärzung, aus der man nur gezwungen die beiden Linien herauslesen kann. Wenn diese aber reell sind, besitzen sie keinesfalls die Intensität 4, sondern sind so schwach, daß einer Deutung als Kombinationston nichts im Wege steht. Die übrigen im Ultrarot gefundenen Banden lassen sich unschwer, wenn auch, wie beim C_4H_6, nicht zwangsläufig als Kombinationstöne deuten. Schwierigkeiten bereitet diese Deutung nur bei den beiden Banden 950 cm^{-1} und 1058 cm^{-1}, die sehr stark und fast gleich intensiv wie die benachbarten, als Grundton gedeuteten Frequenzen sind. Bei der Bande 1058 cm^{-1} könnte man aber an zufällige Entartung von 2×535 cm^{-1} mit 1090 cm^{-1} denken, bei der Bande 950 cm^{-1} an eine Entartung von 1410 bis 515 cm^{-1} mit 935 cm^{-1}. Bei einer Substanz mit vielen Grundfrequenzen ohne Symmetrieverbote können solche zufälligen Entartungen leicht eintreten. Doch ist eine solche Deutung naturgemäß nicht ohne Willkür.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung der beiden Spektrometer. Der I. G. Farbenindustrie, Ammoniaklaboratorium, Ludwigshafen danken wir für die Überlassung der Substanzen, sowie der eine von uns (J. K.) für ein Stipendium.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Anfang März 1937.

Die photochemischen Chlorierungen von cis-Dichloräthylen zu Tetrachloräthan und von Trichloräthylen zu Pentachloräthan.

Von

K. L. Müller und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 27. 2. 37.)

Es wird die Chlorierung von cis-Dichloräthylen zu Tetrachloräthan im Licht der Wellenlänge 436 mμ untersucht. Sie verläuft völlig analog der Chlorierung des trans-Dichloräthylens und auch mit der gleichen Absolutgeschwindigkeit wie diese. Sauerstoff hemmt die Reaktion außerordentlich stark. Eine sensibilisierte Oxydation mit größerer Quantenausbeute ist nicht vorhanden.

Die Chlorierung des Trichloräthylens wurde zwischen 80° und 120° C untersucht. Sie erfolgt gemäß der Gleichung $+d[C_2Cl_5H]/dt = k[J_{abs.}]^{1/2}[Cl_2]$. Die C_2HCl_3-Konzentration wird erst bei Drucken unter 5 mm Quecksilber von Einfluß auf die Geschwindigkeit. Der Temperaturkoeffizient beträgt 1·20 je 10°. Die Quantenausbeute bezogen auf einen Chlordruck von 100 mm und eine Lichtabsorption von $1{\cdot}7\cdot10^{14}$ Quanten je Sekunde, beträgt etwa 700 Moleküle/$h\nu$. Die Reaktion wird durch Sauerstoff stark gehemmt. Es tritt eine sensibilisierte Oxydation auf.

In einer früheren Arbeit [1]) war die Chlorierung von trans-Dichloräthylen eingehend untersucht worden. Im folgenden soll die Chlorierung der cis-Verbindung und des Trichloräthylens besprochen werden.

I. Die Chlorierung von cis-Dichloräthylen.

Die verwendete Apparatur war die gleiche wie in Arbeit I. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe, von deren Licht die Wellenlänge 436 mμ ausgefiltert wurde. Die Lichtintensität war um etwa 20% geringer als in Arbeit I.

Das cis-Dichloräthylen [2]) wurde durch Destillation gereinigt. Es siedete bei 59·5° C (unkorrigiert). Die Versuche zeigten, daß die Chlorierung des cis-Dichloräthylens völlig, auch quantitativ, mit der der trans-Verbindung übereinstimmt. Im folgenden ist Nr. 1 ein Versuch mit der trans-Verbindung, Nr. 2 bis 7 sind solche unter den gleichen Bedingungen mit der cis-Verbindung ausgeführte Versuche. Die Konstante k ist von Punkt zu Punkt berechnet worden aus der Gleichung $-d[Cl_2]/dt = k[J_{abs.}]^{1/2}[Cl_2]^1$. Die Bezeichnungen in den Tabellen stimmen mit den in der Arbeit I angegebenen überein.

[1]) Müller, K.-L. und Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 285.

[2]) Wir sind der Firma Wacker, München, die uns das cis-Dichloräthylen und das Trichloräthylen zur Verfügung gestellt hat, zu großem Danke verpflichtet.

Nr. 1. trans-Dichloräthylen.
$T=95°$ C; $C_2H_2Cl_2=72·2$ mm;
$Cl_2=80·2$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k'\cdot 10^2$
0	152·4	—	—
1	147·4	5	1·7
1·5	144·5	5·8	2·1
2·25	140·5	5·3	2·1
3·00	137·0	4·7	2·0
4·00	132·7	4·3	2·0
5·00	128·9	3·8	1·9
6·25	124·7	3·4	1·9
7·50	121·2	2·8	1·8
9·00	117·5	2·5	1·7
11·00	113·1	2·2	1·8
13·00	109·8	1·7	1·6
15·50	106·1	1·5	1·6
18·25	102·9	1·2	1·4
21·50	99·8	0·96	1·4
26·00	96·6	0·71	1·2
33·00	93·1	0·50	1·0

$k'_{Mittel}=1·85\cdot 10^{-2}$

Nr. 2. cis-Dichloräthylen.
$T=95°$ C; $C_2H_2Cl_2=72·2$ mm;
$Cl_2=80·7$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k'\cdot 10^2$
0	152·9	—	—
1	149·3	3·6	1·2
2	144·2	5·1	1·8
3	139·5	4·7	1·9
4	135·5	4·0	1·7
5·25	131·0	3·6	1·7
6·50	126·9	3·3	1·8
7·75	123·3	2·9	1·7
9·25	119·3	2·7	1·8
10·75	116·2	2·1	1·5
12·50	112·8	2·0	1·6
15·00	108·7	1·6	1·5
18·00	105·0	1·2	1·4
22·00	100·9	1·0	1·3
27·00	97·3	0·7	1·1

$k'_{Mittel}=1·7\cdot 10^{-2}$

Nr. 3. $T=95°$ C;
cis-$C_2H_2Cl_2=72·0$ mm; $Cl_2=80·5$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k'\cdot 10^2$
0	152·5	—	—
1	150·3	2·2	1·3
2	146·5	3·8	1·6
3	142·1	4·4	1·7
4	137·9	4·2	1·8
5	133·8	4·1	1·8
6·25	129·6	3·4	1·7
7·50	125·8	3·0	1·8
8·75	122·1	3·0	1·7
10·25	118·4	2·5	1·6
11·75	115·3	2·1	1·6
13·50	112·0	1·9	1·5
16·00	108·0	1·6	1·6
19·00	104·1	1·3	1·5
23·00	100·2	1·0	1·3
28·00	96·6	0·7	1·2

$k'_{Mittel}=1·7\cdot 10^{-2}$

Nr. 4. $T=95°$ C;
$T=95°$ C; cis-$C_2H_2Cl_2=69·9$ mm;
$Cl_2=243·2$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k'\cdot 10^2$
0	314·9	—	—
0·25	310·9	16	1·1
0·50	304·8	24·4	1·7
0·75	299·7	24·4	1·8
1·00	293·3	21·6	1·6
1·25	287·8	22·0	1·7
1·50	282·7	20·4	1·6
1·75	177·9	19·2	1·6
2·00	273·2	18·8	1·6

$k'_{Mittel}=1·65\cdot 10^{-2}$

Versuche mit Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen.

Nr. 5. $T=95°$ C;
cis-$C_2H_2Cl_2=71·6$ mm; $Cl_2=84·0$ mm;
$O_2=148·7$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$
0	304·3	—
150	304·3	0

Nr. 6. $T=125°$ C;
cis-$C_2H_2Cl_2=71·4$ mm; $Cl_2=80·4$ mm;
$O_2=141·7$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$
0	293·5	—
40	293·5	0

Nr. 7. $T = 180^\circ$ C; cis-$C_2H_2Cl_2 = 66{\cdot}2$ mm; $Cl_2 = (77{\cdot}5)$ mm[1]); $O_2 = (143{\cdot}6)$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$
0	287·3	—
30	287·3	0

Die Quantenausbeute bezogen auf 100 mm Chlor und eine absorbierte Lichtmenge von 10^{16} $h\nu$/min beträgt also ebenfalls $7 \cdot 10^3$ Moleküle/$h\nu$. Sauerstoff, selbst in geringen Mengen zugesetzt, hemmt die Reaktion völlig. Eine sensibilisierte Oxydation läßt sich auch bei Temperaturen von 180° C kaum nachweisen. Sie hat also sicher nur eine sehr geringe Quantenausbeute. Bei 180° C findet dagegen die thermische Chlorierung bereits mit merklicher Geschwindigkeit statt. Hierüber wird in Kürze berichtet.

Die photochemische Chlorierung des cis-Dichloräthylens verläuft also für höhere Äthylendichloriddrucke nach dem Schema:

(1) $Cl_2 + h\nu = Cl + Cl.$

(2) $Cl + C_2H_2Cl_2$ (cis) $= C_2H_2Cl_3.$

(3) $C_2H_2Cl_3 + Cl_2 = C_2H_2Cl_4 + Cl.$

(4) $2\,C_2H_2Cl_3 = C_2H_2Cl_4 + C_2H_2Cl_2.$

Hieraus folgt für die Geschwindigkeit

$$v = -d[Cl_2]/dt = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2],$$

wobei $k = k_3/\sqrt{k_4}$.

Dieses Schema unterscheidet sich von dem für die Chlorierung der trans-Verbindung lediglich durch Reaktion (2), da in einem Fall die cis- im anderen die trans-Verbindung reagiert. In der Geschwindigkeitsgleichung kommt jedoch k_2 nicht vor, sondern lediglich $k_3/\sqrt{k_4}$. Man wird also, selbst wenn k_2 für beide Reaktionen verschieden wäre, keine Änderung in der Geschwindigkeit erwarten, solange obige Gleichung gilt. Dies ist offenbar solange der Fall, wie jedes Cl-Atom mit dem Dichloräthylen reagiert. Etwaige Unterschiede sollten also erst bei den Drucken merklich werden, bei denen die Reaktion (2) für die Geschwindigkeit maßgebend wird. Versuche bei geringen Drucken sind aus der in Arbeit I angegebenen Gründen nicht ausgeführt worden. Es kann aber als sicher gelten, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (2) für die beiden Dichloräthylene nicht stark voneinander abweicht.

[1]) Die in Klammern gesetzten Werte sind unsicher, da während des Einfüllens von Cl_2 bereits merkliche thermische Reaktion stattfindet.

II. Die Chlorierung von Trichloräthylen.

Das verwendete Trichloräthylen, von der Firma Wacker, München, bezogen, wurde durch mehrmalige Destillation gereinigt.

Die Versuche wurden zwischen 80° und 115° ausgeführt. Die Versuchsmethodik war die gleiche wie die bei den Untersuchungen über die Dichloräthylene.

Die Ergebnisse zeigten, daß sich auch hier die Geschwindigkeit der Chlorierung durch die Gleichung:

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = +\frac{d[Cl_2HCl_3]}{dt} = k'[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2]^1$$

wiedergeben läßt.

Versuche.

Nr. 1. $T = 95°$ C; $C_2HCl_3 = 72{\cdot}2$ mm; $Cl_2 = 81{\cdot}3$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10^1$	$k \cdot 10^3$
0	153·5	—	—
3·0	150·8	9	2·9
6·5	147·6	9·15	3·1
10·0	144·5	8·85	3·2
14·0	141·1	8·5	3·3
22·5	134·4	7·9	3·3
27·0	131·4	6·7	3·3
32·0	128·2	6·4	3·4
37·0	125·2	6·0	3·4
43·0	121·9	5·5	3·3
49·0	119·0	4·8	3·3
56·5	115·7	4·4	3·2
64·0	112·8	3·87	3·2
73·5	109·6	3·37	3·1
85·5	105·9	3·08	3·3
96·0	103·2	2·57	3·1

$k_{\text{Mittel}} = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$

Nr. 2. $T = 95°$ C; $C_2HCl_3 = 72{\cdot}5$ mm; $Cl_2 = 81{\cdot}4$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10^1$	$k \cdot 10^3$
0	153·9	—	—
3·0	151·0	9·65	3·12
6·5	147·7	9·7	3·3
10·0	144·3	9·4	3·4
14·0	140·9	8·5	3·3
18·0	137·7	8·0	3·4
22·5	134·3	7·5	3·4
27·0	131·2	6·9	3·4
32·0	127·9	6·6	3·5
37·0	124·8	6·2	3·55
43·0	121·4	5·6	3·55
49·0	118·3	5·1	3·55
56·5	115·0	4·4	3·4
64·0	112·0	4·0	3·4
73·0	108·9	3·4	3·3
83·5	105·7	3·0	3·4
96·0	102·4	2·6	3·4

$k_{\text{Mittel}} = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$

Nr. 3. $T = 95°$ C; $C_2HCl_3 = 72{\cdot}0$ mm; $Cl_2 = 323{\cdot}0$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$	t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
0	395·0	—	—	5·0	357·8	7·3	3·8
0·5	391·6	6·8	3·1	5·5	354·4	6·8	3·6
1	388·2	6·8	3·1	6·0	351·1	6·6	3·6
1·5	384·7	7·0	3·3	6·5	348·0	6·2	3·4
2·0	380·5	8·4	4·0	7·17	344·2	5·7	3·2
2·67	375·2	8·0	3·8	7·84	340·6	5·4	3·1
3·5	368·6	7·9	3·9	8·50	337·0	5·4	3·1
4·0	365·1	7·0	3·5				

$k_{\text{Mittel}} = 3{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$

Nr. 4. $T = 95°$ C; $C_2HCl_3 = 72\cdot5$ mm; $Cl_2 = 323\cdot2$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
0	395·7	—	—
0·5	392·3	6·8	3·1
1·0	388·7	7·2	3·3
1·67	383·4	8·0	3·75
2·0	380·8	7·8	3·7
2·5	377·0	7·6	3·7
3·0	373·3	7·4	3·6
3·50	369·6	7·4	3·7
4·33	363·5	7·3	3·7
4·83	359·9	7·2	3·75
5·83	356·2	3·7	1·95 B[1])
6·33	352·7	7·0	3·8
7·33	349·3	3·4	1·85 B
7·83	346·1	6·4	3·6
8·83	342·9	3·2	1·8 B
9·50	338·8	6·2	3·6

$k_{Mittel} = 3\cdot7 \cdot 10^{-3}$

Nr. 5. $T = 95°$ C; $C_2HCl_3 = 144\cdot3$ mm; $Cl_2 = 79\cdot8$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10^1$	$k \cdot 10^3$
0	224·1	—	—
3·5	220·3	10·8	3·6
6·5	217·1	10·6	3·8
10·0	213·7	9·7	3·7
14·0	210·1	9·0	3·7
18·0	207·0	8·5	3·8
22·5	203·1	8·0	3·8
27·0	199·9	7·1	3·7
32·0	196·7	6·4	3·7
37·0	193·6	6·0	3·8
43·0	190·2	5·6	3·9
49·0	187·1	5·1	3·9
57·0	183·6	4·4	3·8
64·0	180·9	3·9	3·7
76·5	176·7	3·4	3·7
90·0	172·8	2·9	3·8

$k_{Mittel} = 3\cdot75 \cdot 10^{-3}$

Nr. 6. $T = 95°$ C; $C_2HCl_3 = 36\cdot2$ mm; $Cl_2 = 79\cdot8$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10^1$	$k \cdot 10^3$
0	116·0	—	—
3·0	112·9	10·3	3·4
6·5	109·4	10·0	3·55
10·0	106·1	9·5	3·6
14·0	102·7	8·5	3·45
18·0	99·7	7·5	3·3
23·0	96·1	7·2	3·4
28·0	92·8	6·6	3·35
34·0	89·2	6·0	3·55
40·0	85·9	5·5	3·4
47·0	82·6	4·7	3·2

$k_{Mittel} = 3\cdot4 \cdot 10^{-3}$

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstanten beträchtlich später absinken als bei den Versuchen mit Dichloräthylen. Der Abfall wird hier erst bei etwa 5 bis 10 mm Trichloräthylen merklich.

Durch Titration des abgepumpten und ausgefrorenen Reaktionsgemisches konnte gezeigt werden, daß die photochemische Chlorierung der C–H-Bindung gegenüber der Chloranlagerung zu vernachlässigen ist.

Die Bestimmung der Quantenausbeute ergab einen um etwa eine Zehnerpotenz geringeren Wert als bei der Chlorierung des Dichlor-

[1]) Bei den mit B gekennzeichneten Werten wurde das Licht mit einem Drahtgitter auf das 0·3fache geschwächt.

äthylens. Bei einem Chlordruck von 100 mm Quecksilber beträgt diese bei 95° C und einer absorbierten Lichtmenge von $1{\cdot}7 \cdot 10^{14}$ $h\nu$/sec etwa 700 Moleküle/$h\nu$, während sie unter den gleichen Bedingungen für die Chlorierung des Dichloräthylens $7 \cdot 10^3$ betrug.

Zur Bestimmung der Temperaturkoeffizienten wurden Versuche bei 80°, 95° und 115° C ausgeführt. Die Lichtintensität bei diesen Versuchen war um etwa 10% geringer als bei den weiter vorn angegebenen.

Nr. 7. $T = 80°$ C; $C_2HCl_3 = 72{\cdot}0$ mm; $Cl_2 = 80{\cdot}6$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10^1$	$k \cdot 10^3$
0	152·6	—	—
4·5	149·1	7·7	2·5
9·0	145·8	7·3	2·6
14·0	142·3	7·0	2·6
19·0	139·1	6·4	2·6
24·5	135·8	6·0	2·6
30·0	132·7	5·6	2·6
36·0	129·6	5·1	2·6
42·0	126·8	4·6	2·5
49·0	123·9	4·1	2·4
57·0	120·9	3·7	2·4
66·0	117·8	3·4	2·4
76·0	114·7	3·1	2·4
89·0	111·3	2·6	2·25
104·0	107·6	2·5	2·4

$k_{Mittel} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$

Nr. 8. $T = 80°$ C; $C_2HCl_3 = 72{\cdot}1$ mm; $Cl_2 = 161{\cdot}1$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
0	233·2	—	—
1·5	230·0	2·13	2·5
3·0	227·0	2·0	2·5
5·0	223·1	1·95	2·5
7·0	219·2	1·95	2·5
9·0	215·4	1·9	2·6
11·0	211·7	1·85	2·6
13·0	208·2	1·75	2·6
15·5	204·1	1·65	2·5
18·0	200·3	1·5	2·4
20·5	196·7	1·45	2·4
23·0	193·2	1·4	2·4
25·5	189·9	1·3	2·4
28·0	186·7	1·3	2·4

$k_{Mittel} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$

Nr. 9. $T = 115°$ C; $C_2HCl_3 = 72{\cdot}2$ mm; $Cl_2 = 161{\cdot}5$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
0	233·8	—	—
1	229·9	3·9	4·6
2	226·2	3·7	4·6
3	222·5	3·7	4·7
4	218·8	3·7	4·9
5·25	214·3	3·6	5·0
6·5	209·9	3·5	5·1
7·75	205·9	3·2	4·8
9·25	201·2	3·1	4·9
10·5	197·5	2·95	4·9
11·75	194·1	2·7	4·7
12·0	190·7	2·7	4·9
14·5	186·7	2·65	5·0
16·0	183·1	2·4	4·7
17·5	179·6	2·3	4·8
19·0	176·4	2·1	4·6
21·0	172·6	1·9	4·4
23·0	169·0	1·8	4·3

$k_{Mittel} = 4{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$

Nr. 10. $T = 115°$ C; $C_2HCl_3 = 72{\cdot}1$ mm; $Cl_2 = 80{\cdot}3$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t \cdot 10^1$	$k \cdot 10^3$
0	152·4	—	—
6·5	144·6	12·0	4·1
10·0	140·5	11·7	4·5
13·5	136·4	11·7	4·9
17·0	132·4	11·4	5·2
20·5	128·8	10·3	5·2
24·0	125·7	8·9	5·0
28·0	122·4	8·25	5·0
32·5	119·0	7·6	5·1
37·5	115·5	7·0	5·2
43·0	112·1	6·2	5·2
49·0	109·0	5·2	4·9
55·5	106·2	4·3	4·6
63·0	103·1	4·10	5·0
72·0	100·1	3·35	4·7
84·0	96·7	2·85	4·70

$k_{Mittel} = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$

Nr. 11. $T = 95°$ C; $C_2HCl_3 = 71·9$ mm; $Cl_2 = 160·7$ mm.

t	p_{total}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
0	232·6	—	—
1·5	228·8	2·53	3·0
3·0	224·8	2·7	3·4
4·5	220·9	2·6	3·4
6·0	217·0	2·6	3·5
7·5	213·2	2·55	3·5
9·0	209·5	2·45	3·55
10·5	206·0	2·35	3·5
12·5	201·7	2·15	3·4
14·0	198·6	2·05	3·4
16·0	194·6	2·0	3·4
18·25	190·4	1·9	3·3
20·0	187·2	1·80	3·4
22·0	183·7	1·75	3·4
24·0	180·5	1·6	3·25
26·5	176·7	1·5	3·2
29·0	173·1	1·45	3·15
31·5	169·8	1·3	3·1
			$k_{Mittel} = 3·4 \cdot 10^{-3}$

Der Mittelwert der Konstanten bei 80° ist $k_m = 2·5 \cdot 10^{-3}$, der der Konstanten bei 115° ist $k_m = 4·9 \cdot 10^{-3}$.

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich hieraus zu $\sqrt[3·5]{4·9/2·5} = 1·21$, entsprechend einer Aktivierungswärme von $5·3 \pm 0·3$ kcal.

Sauerstoff hemmt die Chlorierung völlig. Es tritt eine sensibilisierte Oxydation ein, die über eine Kette verläuft.

Diskussion der Ergebnisse.

Da die Geschwindigkeitsgleichung und auch der gesamte Reaktionsverlauf weitgehend mit dem der Dichloräthylene übereinstimmt, liegt es nahe, hier den entsprechenden Mechanismus anzunehmen. Wir haben uns diesen also für Drucke des Trichloräthylens oberhalb von etwa 5 mm Quecksilber wie folgt vorzustellen:

$$\begin{aligned}
&(1)\quad Cl_2 + h\nu &&= Cl + Cl\\
&(2)\quad Cl + C_2HCl_3 &&= C_2HCl_4\\
&(3)\quad C_2HCl_4 + Cl_2 &&= C_2HCl_5 + Cl\\
&(4)\quad C_2HCl_4 + C_2HCl_4 &&= C_2HCl_5 + C_2HCl_3\\
&\quad + d[C_2HCl_3]/dt &&= k[J_{abs.}]^{1/2}[Cl_2]^1\\
&\quad k &&= k_3/\sqrt{k_4}.
\end{aligned}$$

Erst bei geringen Drucken des Trichloräthylens werden die *Cl*-Atome auch in anderer Weise reagieren, so daß dann die Konzentration des Trichloräthylens für die Geschwindigkeit maßgebend wird.

Die Tatsache, daß hier ein Absinken der Konstanten erst bei etwa 5 mm Trichloräthylen einsetzt, während dies beim Dichloräthylen bereits bei etwa 20 mm der Fall ist, deutet darauf hin, daß Reaktion (2) $Cl + C_2HCl_3 = C_2HCl_4$ schneller verläuft als die Anlagerung des Cl-Atoms an das Dichloräthylen.

Nimmt man an, wie es auch in dem analogen Fall des Dichloräthylens geschehen ist, daß Reaktion (4) keine merkliche Aktivierungswärme hat, dann kann man die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Energie von 5·3 kcal als Aktivierungsenergie der Reaktion (3) ansehen. Sie gibt in jedem Falle einen unteren Wert hierfür. Bei der Chlorierung des Dichloräthylens[1]) war für die entsprechende Reaktion der Wert 3·1 kcal als Grenze angegeben worden. Die Differenz von 2·2 kcal, die bei 95° C eine Geschwindigkeitsverminderung auf 1/8 bedeutet, vermag die experimentell gefundene Verringerung der Quantenausbeute der Chlorierung des Trichloräthylens im Vergleich zu dem der Äthylene, die 1/10 beträgt, ausgezeichnet zu erklären.

Interessant ist, daß Sauerstoff die Reaktion hemmt, und daß gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation von beträchtlicher Kettenlänge einsetzt. Über diese Reaktion wird in Kürze berichtet.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.
Februar 1937.

Versuche zum Nachweis eines Einflusses der thermischen Vorbehandlung auf die Molwärme des kondensierten N_2O.

Von

A. Eucken und **H. Veith**.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 37.)

Nach verschiedenartiger thermischer Vorbehandlung wird die Molwärme des festen N_2O (von 13° abs. aufwärts) sowie die Schmelzwärme gemessen. Die Ergebnisse stimmen innerhalb eines Meßfehlers überein, was soviel besagt, daß der Grad der Ungleichförmigkeit in der Anordnung der Molekeln im Kristallgitter des N_2O durch eine thermische Behandlung nicht merklich beeinflußt werden kann.

Wenn bei einem einheitlichen (aus einer bestimmten Molekülart aufgebauten) festen Körper eine Nullpunktsentropie existiert, die in der üblichen Weise als Differenz des spektroskopischen und des (unter normalen Versuchsbedingungen zu erhaltenden) calorischen, für den gasförmigen Zustand gültigen, Wertes der Normalentropie nachgewiesen ist, so besagt dies bekanntlich, daß sich die Molekeln im festen Zustande nicht vollkommen regelmäßig anordnen. Speziell im Falle des N_2O, bei welchem eine Nullpunktsentropie von 1·09[1]) bzw. 1·14[2]) Clausius pro Mol festgestellt wurde, ist anzunehmen, daß die Molekeln im Kristall nicht die lineare Anordnung $NNO-NNO-NNO-$ annehmen, daß vielmehr eine Anzahl Molekeln um 180° verdreht ist[3]). Es schien nun im Hinblick auf die praktische Gültigkeit des Nernstschen Wärmesatzes von Interesse, zu prüfen, ob durch eine geeignete thermische Behandlung der Ordnungszustand des festen N_2O erhöht und damit eine Erniedrigung der Nullpunktsentropie erreicht werden kann, was sich in einer Erhöhung der Molwärmen unterhalb des Schmelzpunkts oder der Schmelzwärme zu erkennen geben müßte.

Die Versuche wurden mit der bereits bei früherer Gelegenheit[4]) beschriebenen Versuchsanordnung ausgeführt.

---

[1]) Clusius, K., Z. Elektrochem. **40** (1934) 98. [2]) Blue und Giauque, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 993. [3]) Clusius, K., Nature **130** (1932) 775; vgl. hierzu auch Clayton und Giauque, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2610. [4]) Eucken, A. und Veith, H., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 275. Daselbst weitere Literatur.

Meßreihe I. Das N_2O wurde in flüssiger Phase in das Calorimetergefäß einkondensiert. Das während des Einkondensierens in den Vakuummänteln befindliche, für die Abfuhr der Kondensationswärme sorgende Helium, wurde nach Beendigung der Einkondensation sofort abgepumpt, um eine sich über Stunden hinziehende Kristallisation der Versuchssubstanz und eine sich daran anschließende sehr langsame Abkühlung zu bewirken. Nach etwa 40 Stunden war die Temperatur auf etwa 120° gesunken, wo sie dann konstant blieb. Nach weiteren 18 Stunden wurde der Versuchskörper durch Einlassen von Helium in die Vakuummäntel auf flüssige Lufttemperatur abgekühlt; von hier an wurden die Molwärmen im Laufe von etwa 2 Stunden nach der üblichen Methode durch Beobachtung von Vorperiode und Nachperiode mit relativ kurzer Heizzeit bestimmt. Daran schloß sich eine Messung der Schmelzwärme an, indem innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls über den Tripelpunkt hinweg geheizt wurde.

Meßreihe II. Das flüssige N_2O wurde im Zeitraum von etwa 20 Minuten wieder verfestigt und auf flüssige Lufttemperatur abgeschreckt und dann wie bei Meßreihe I die C_p-Kurve und Schmelzwärme aufgenommen.

Meßreihe III. Schließlich wurde der Versuchskörper im Laufe von $1^1/_2$ Stunden auf die mit Hilfe von abgepumptem flüssigen Wasserstoff erzeugte Temperatur von 11° gebracht und sodann zunächst die C_p-Punkte unterhalb des Wasserstoffsiedepunkts aufgenommen.

Beim Siedepunkt des Wasserstoffs wurde das N_2O einer weiteren Temperung von 2 bis 3 Stunden unterworfen, woran sich dann die C_p-Messung bis 82° anschloß.

Meßreihe IV. Als letzter Versuch wurde nunmehr das N_2O noch einmal 60 Stunden lang bei der Temperatur der flüssigen Luft gehalten und dann die Molwärme bis 178° hinauf bestimmt.

Ergebnis.

Wie Fig. 1 zeigt, weisen die nach den verschiedenen Arten der thermischen Vorbehandlung erhaltenen C_p-Werte unter sich keine merkbaren Differenzen auf; das gleiche gilt für die Schmelzwärme (Meßreihe I: 1555 cal/Mol, Meßreihe II: 1554·3 cal/Mol, Meßreihe III: 1555 cal/Mol).

Die C_p-Messungen von CLUSIUS, HILLER und VAUGHEN[1]) wurden bis auf eine geringe Abweichung in der Gegend von 70° bestätigt. Dagegen zeigen die C_p-Werte von BLUE und GIAUQUE[2]) eine bei 120° einsetzende und bis zu 4·5% beim Tripelpunkt ansteigende negative Abweichung. Die von letzteren Autoren gefundene Schmelzwärme

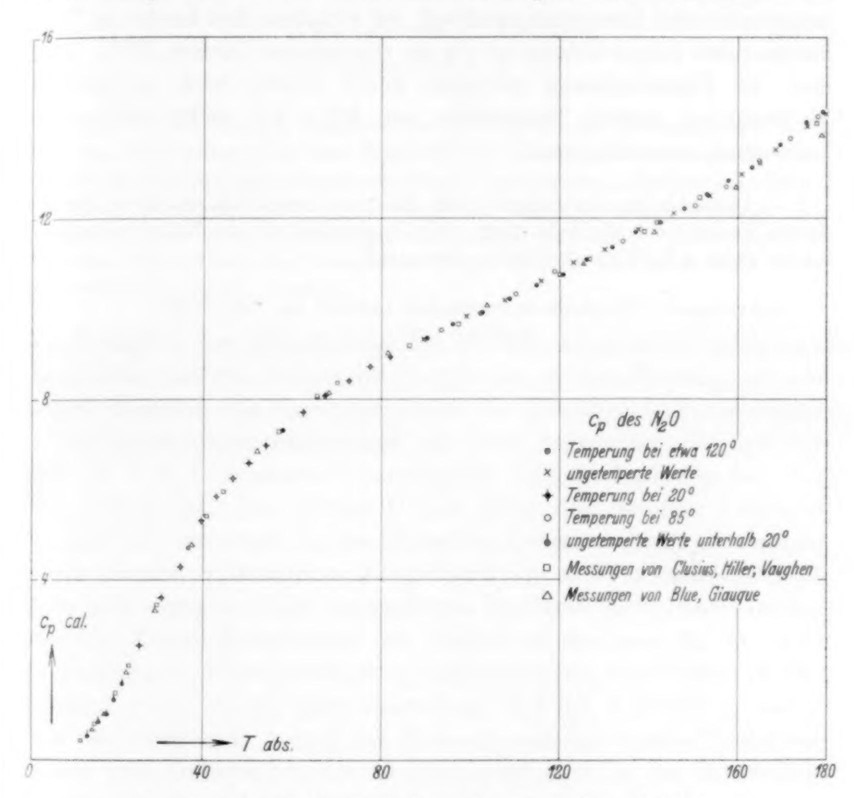


Fig. 1. Graphische Darstellung der Versuchsergebnisse.

liegt dafür um etwa 7 pro Mille höher, so daß für den calorischen Entropiewert der Flüssigkeit sehr nahe der gleiche Wert resultiert.

Es ergibt sich somit, daß weder durch langsames Kristallisieren noch durch Tempern bei einer tieferen Temperatur der calorische Entropiewert merklich beeinflußt werden kann, daß somit auch der

[1]) CLUSIUS, HILLER und VAUGHEN, Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 427.

[2]) BLUE und GIAUQUE, loc. cit.

bisher gefundene Wert für die Nullpunktsentropie offenbar nicht zufälliger Art, sondern durchaus charakteristisch für das N_2O ist.

Es ist anzunehmen, daß sich der unvollkommene Ordnungszustand der Molekeln im Kristall schon beim Erstarrungsprozeß ohne Rücksicht auf seine Dauer einstellt, da offenbar bei der Erstarrungstemperatur der Energieunterschied ΔE zwischen den beiden in Frage kommenden Lagen kleiner ist als die thermische Energie RT[1]). Doch sind die Potentialberge zwischen ihnen relativ hoch, so daß die Molekeln bei tieferer Temperatur, wo $RT < \Delta E$, nicht mehr in der Lage sind, umzuklappen.

[1]) Immerhin ist anzunehmen, daß ΔE nicht wesentlich kleiner ist als RT, da der Zustand der Molekeln nicht völlig ungeordnet ist (die Nullpunktsentropie müßte dann $R \log 2 = 1{\cdot}37$ Clausius betragen).

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Februar 1937.

Über den Schmelzvorgang[1]).

Von

M. Volmer und O. Schmidt.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 4. 37.)

Nach unserer heutigen Kenntnis der Kristallauf- und -abbauprinzipien kann ein Gitter unmittelbar über dem Schmelzpunkt nicht überall zusammenbrechen, sondern der Phasenübergang muß schrittweise von geeigneten Stellen aus erfolgen.

Diese Forderung wurde experimentell an Galliumkristallen bestätigt. Insbesondere konnte durch Einstrahlung von Energie in intakte Wachstumsflächen eine lokale Überhitzung des Kristalls um etwa 0·1° C auf die Dauer von 1 Stunde wahrscheinlich gemacht werden.

Bezüglich des Schmelzvorgangs herrscht heute noch vorwiegend die Ansicht, daß die thermische Energie der um ihre Ruhelage schwingenden Molekeln den Zusammenbruch des Gitterverbands veranlasse.

Es ist historisch interessant, wie diese Auffassung, die bekanntlich auf F. A. LINDEMANN[2]) zurückgeht, zu ihrer herrschenden Stellung gelangt ist. Der einzige Grund dafür liegt in dem Umstand, daß sie sich seinerzeit in die aktuellen Gedankengänge einordnete, indem sie eine willkommene Möglichkeit bot, aus der Schmelztemperatur und weiteren leicht zugänglichen Stoffkonstanten eine Aussage über die Eigenschwingungen der Atome zu machen, die in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung mit anderweitig ermittelten Werten aufwies. Dabei wurde ganz übersehen, daß die Vorstellung einmal dem beobachtbaren Ablauf des Schmelzvorgangs absolut nicht entsprach, zum anderen bedeutende Schwierigkeiten für das theoretische Verständnis der Schärfe der Schmelztemperatur aufwarf.

Eine etwa gleichzeitig entstandene Theorie des Schmelzens von G. TAMMANN[3]) setzte sich demgegenüber nicht durch, obgleich sie aus dem unmittelbaren Erlebnis hervorging und mit guten Gründen gestützt wurde. Nach G. TAMMANN ist das Schmelzen als Umkehrung des Kristallisierens eine Erscheinung, die von einzelnen Stellen ausgeht. Das weitere Schmelzen erfolgt lediglich an der Phasengrenze.

[1]) Dissertation der Technischen Hochschule zu Berlin, eingereicht am 16. Juni 1936 bei der Fakultät für allgemeine Wissenschaften. [2]) LINDEMANN, F. A., Z. physik. Chem. **68** (1910) 205. [3]) TAMMANN, G., Physik.-Z. **11** (1910) 609.

Bei genügend hoher Wärmeleitfähigkeit im Verein mit langsamer Schmelzgeschwindigkeit der Substanz ist eine Überhitzung des von der Schmelze umgebenen Kristalls auf beschränkte Zeit möglich, ohne daß ein Zusammenbruch des Gitters erfolgt.

Die heutige Erkenntnis des Kristallauf- und -abbaus steht in völligem Einklang mit dieser Auffassung TAMMANNS[1]) und in absolutem Gegensatz zu der LINDEMANNS. Für die LINDEMANNsche Formel, deren realer Inhalt wohl gesichert erscheint, wird man eine entsprechende Herleitung finden.

Die Energetik der Kristalloberflächen lehrt, daß die äußeren Bausteine eines Kristalls mit verschieden starken Kräften gebunden sind. KOSSEL und STRANSKI haben bekanntlich gezeigt, daß nur bestimmten Atomen an der Oberfläche die Bindungsenergie zukommt, die der atomaren mittleren Verdampfungswärme gleich ist. Dies sind dieselben Atome, die im Falle des Übergangs fest zu flüssig ohne weiteres durch Aufnahme der mittleren Schmelzwärme in die flüssige Phase übergehen können. Andere, wie z. B. die im inneren eines Kristalls oder auch die an der Oberfläche inmitten der Netzebene liegenden Atome, bedürfen einer größeren Energiezufuhr. Andererseits gibt es Stellen an einem Kristallgitter, denen eine kleinere als die erstgenannte Bindungsenergie zukommt; diese werden im Gleichgewicht jedoch nicht besetzt sein. Das Zweiphasen-Gleichgewicht stellt sich daher nur an den ersten, den sogenannten Wachstumsstellen ein, während an den anderen Plätzen im allgemeinen kein Austausch stattfindet.

Die den Experimenten dieser Arbeit zugrunde liegende Idee ist folgende: Aus der natürlichen Wachstumsfläche eines langsam gebildeten Kristalls, welcher bis etwas unterhalb seines Schmelzpunkts erwärmt ist, werde ein kleines Gebiet in der Mitte intensiv bestrahlt. Dann steigt hier die Temperatur, und wenn man das Glück hat, keine Lockerstellen mitzubestrahlen, so müßte die Temperatur über den Schmelzpunkt steigen. Da aber schließlich irgendwo auf der Kristallfläche oder am Rand derselben locker gebundene Atome vorhanden sein werden, so sollte hier, also gegebenenfalls außerhalb der bestrahlten Fläche, das Schmelzen beginnen.

Die Verhältnisse werden aber praktisch kompliziert durch die nie völlig vermeidbaren Verunreinigungen. Es ist insbesondere von

[1]) Vgl. auch: BLOCH, R., BRINGS, TH. und KUHN, W., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 415.

A. SMEKAL[1]) darauf aufmerksam gemacht worden, daß letzte Spuren von Fremdatomen die Eigenschaften der Kristalle in ungleich höherem Maße beeinflussen als die der Gase und Flüssigkeiten und daß man bei realen Kristallen stets darauf Rücksicht nehmen muß.

In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von LE BLANC und MÖBIUS[2]) von besonderem Interesse, die mit der aufgeworfenen Frage in Beziehung steht: „Ist das Schmelzen kristallisierter Körper mit einer Vor- und Nachgeschichte verbunden?" Im Anschluß an die LINDEMANNsche Vorstellung war die Meinung verbreitet, daß das Schmelzen schon unterhalb des Schmelzpunkts durch lokale Gitterlockerungen oder Zusammenbrüche vorbereitet werde. Sie stützte sich auf Beobachtungen über den Anstieg der spezifischen Wärme fester Körper in der Nähe des Schmelzpunkts, bzw. bei Ionengittern auch auf den Anstieg der Ionenleitfähigkeit.

Die Bedeutung der genannten Arbeit von LE BLANC und MÖBIUS liegt in dem Nachweis, daß diese Befunde nicht als Stütze für jene Auffassung dienen können. Die Forscher stellten fest, daß der Wärmeinhalt des Benzols in der Tat nicht linear bis zum Schmelzpunkt ansteigt, sondern daß der Kurvenverlauf immer steiler wird, je mehr man sich dem Schmelzpunkt nähert. Sie konnten jedoch nachweisen, daß dieser steile Anstieg um so später einsetzt, je reiner die Substanz ist. Bis 0·2° C unterhalb des Schmelzpunkts konnten sie durch sorgfältiges Reinigen der Substanz das Gebiet des linearen Verlaufs verlängern. Ferner gelang es ihnen, mit guten quantitativen Belegen darzutun, daß der Anstieg der spezifischen Wärme durch das partielle Schmelzen des festen Körpers auf Grund von unvermeidlichen lokalen Verunreinigungen bedingt ist.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme vom Reinheitsgrad der Substanz lautet theoretisch:

$$C_T \text{ gefunden} = C_T \text{ extrapoliert} + \frac{n \cdot R \cdot T_s^2}{(T_s - T)^2}.$$

Hierin bedeuten:

C_T gefunden	die gemessene spezifische Wärme der Substanz bei der Temperatur T;
C_T extrapoliert	der über das lineare Anstiegsgebiet hinaus extrapolierte Wert der spezifischen Wärme für die Temperatur T;
n	die Anzahl Mole Verunreinigungen pro Gramm Substanz.

[1]) SMEKAL, A., Handbuch der Physik von GEIGER und SCHEEL. Bd. XXIV.

[2]) LE BLANC und MÖBIUS, Abh. math.-physik. Kl. sächs. Akad. Wiss. **85** (1933) 75. Z. Elektrochem. **40** (1934) 44.

Mit dieser Formel ließ sich die experimentell gefundene Kurve gut wiedergeben. Daran anschließend wurde gezeigt, daß es aussichtslos ist, einen Reinheitsgrad zu erreichen, der den Effekt zum Verschwinden bringt, da schon $n = 10^{-11}$ Mole der Fremdkörper genügen, um den Anstieg bei einigen hundertsteln Graden unterhalb des Schmelzpunkts hervorzurufen.

Diese Erkenntnisse lassen bei unseren Versuchen folgendes erwarten: Die Schmelzung wird an mikroskopischen Stellen beginnen, an denen sich Verunreinigungen angelagert haben. Dieses Schmelzen wird schon bei einer Temperatur anfangen, die unterhalb der eigentlichen Schmelztemperatur der Substanz liegt. Eine Überhitzung kann auf alle Fälle nur dann erwartet werden, wenn im Bereich des Lichtflecks keine solche Stelle liegt. Es war daher erforderlich, vor der Anstellung der Experimente einige Erfahrungen zu sammeln durch mikroskopische Beobachtung des Kristalls bei seiner Erwärmung bis zum Schmelzpunkt ohne lokale Energieeinstrahlung.

Als Versuchsmaterial kam nur ein guter Wärmeleiter in Frage; es wurde metallisches Gallium gewählt, dessen Schmelzpunkt sehr günstig liegt und welches aus der Schmelze leicht in großen Kristallen zu erhalten ist. Die Kristalle haben eine weitere für unsere Absicht ausschlaggebende Eigentümlichkeit, die uns von früher her bekannt war durch Beobachtungen an im Hochvakuum kristallisiertem Gallium. Sie besteht darin, daß ihre wohlausgebildeten Flächen von der eigenen Schmelze nicht völlig benetzt werden, eine Erscheinung, die sich auch beispielsweise bei der 111-Fläche des Quecksilbers wiederfindet.

Die Schmelze bildet auf den breiten Wachstumsflächen einen endlichen Randwinkel von schätzungsweise $\alpha = 25°$, während an anderen Stellen völlige Benetzung zu bemerken ist. Bezüglich der Frage, ob diese teilweise beschränkte Benetzbarkeit eine elementare Eigenschaft oder die Folge einer Passivierung ist, können wir keine bindende Aussage machen. Auch bei im Vakuum kristallisiertem Gallium ist die Möglichkeit einer Passivierung durch Gasreste nicht zu leugnen; beim Quecksilber hingegen ist sie von vornherein sehr unwahrscheinlich, da Sauerstoff keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung dieses Metalls ausübt. Gallium aber wird so sehr vom Sauerstoff beeinflußt, daß die Oberflächenspannung bisher überhaupt noch nicht richtig gemessen werden konnte. Gegen die Annahme des Sauerstoffeinflusses in unserem Falle lassen sich mehrere Gründe

anführen. Die Erscheinung blieb trotz zahlreicher Umschmelzungen im Vakuum während eines Jahres immer dieselbe. Sie trat auch in gleicher Weise an Kristallflächen, die unterhalb der Schmelze gewachsen waren, sofort nach dem Abfließen der Schmelze in Erscheinung. Bei Zufuhr von Schmelze wuchsen sie ungestört weiter. Ferner sollte nach der allgemeinen Erfahrung über den chemischen Angriff von Kristallen der Sauerstoff bevorzugt an den Rändern, und am wenigsten an den wohlausgebildeten Flächen angelagert werden; also sollten diese noch am besten benetzbar bleiben. Schließlich deutet auch die große Unterkühlbarkeit des Galliums oder, was dasselbe bedeutet, die seltene Keimbildung in der unterkühlten Schmelze, die sich u. a. in dem auffallend bevorzugten Einkristallwachstum äußert, auf eine beträchtliche Keimbildungsarbeit, also eine große spez. Grenzflächenenergie fest—flüssig hin. Wir neigen daher zur Ansicht, daß eine Passivierung nicht die Ursache ist. Die Entscheidung ist schwierig und für unser Problem entbehrlich. Wichtig ist aber die Tatsache der unvollständigen Benetzung und zwar aus folgenden Gründen. Man kann keinesfalls erwarten, daß man eine völlig ideale Netzebene von der Größe von etwa 1 mm² auffinden kann. Es werden immer einige Netzebenenstufen mit Wachstumsstellen vorhanden sein. An diesen kann aber bei nichtbenetzbaren Oberflächen nicht in stetiger Weise die flüssige Phase entstehen. Damit aus den Bausteinen, die von den Wachstumsstellen „abbröckeln" und auf der Oberfläche beweglich werden, die flüssige Phase entsteht, ist im allgemeinen Fall eine Keimbildungsenergie[1]) vom Betrag $W = 1/3\,\pi r^2 \sigma\,(2 - 2\cos\alpha - \sin^2\alpha\cos\alpha)$ (r Krümmungsradius der Linse, σ ihre Oberflächenspannung) erforderlich, die nur bei völliger Benetzung $\alpha = 0$ verschwindet. In diesem Fall ist keine Überschreitung des Schmelzpunkts zu erwarten und die flüssige Phase überzieht sofort beim Schmelzpunkt die ganze Kristalloberfläche gemäß der Vorstellung von TAMMANN. Im Falle $\alpha > 0$ ist stets eine Überschreitung an geeigneten Stellen anzunehmen.

Die Schmelztemperatur des Galliums ist von verschiedenen Forschern gemessen worden[1]), der beste Wert[2]) ist 29·78° ± 0·005° C. In reinem Zustand kristallisiert es rhombisch-pseudotetragonal. Die einzelnen Kristalle sind im wesentlichen pyramidal oder tafelig. Es

[1]) VOLMER, M., Z. Elektrochem. **35** (1929) 555. [2]) Siehe: EINECKE, E., Das Gallium. Leipzig: Leopold Voss 1937. [3]) ROESER und HOFFMANN, Bur. Stand. J. Res. **13** (1934) 673.

gehört zu den wenigen Stoffen, deren Dichte im flüssigen Zustand größer ist als im festen, so daß beim Schmelzen der noch nicht geschmolzene Anteil auf der Schmelze schwimmt.

Das als Ausgangsmaterial verwandte Gallium enthielt nach Angabe von Schering-Kahlbaum: *Zn* 0·07 %, *Cu* 0·04 %, *Pb* 0·01 %, *Fe* 0·003 %, *Ni* 0·002 %. Dieses Gallium wurde zunächst in Königswasser gelöst. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde das Blei ausgefällt. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, und der Rückstand dann mit einem Überschuß von Kalilauge versetzt, in der das zunächst ausfallende $Ga(OH)_3$ und $Zn(OH)_2$ löslich sind, wogegen Eisen, Nickel und Kupfer zurückbleiben. Die filtrierte Lösung wurde einer Elektrolyse zwischen zwei Platinelektroden[1]) unterworfen, dabei scheidet sich das Gallium in großen Tropfen ab. Das flüssige Metall wurde dann in heißem Wasser gründlich ausgewaschen.

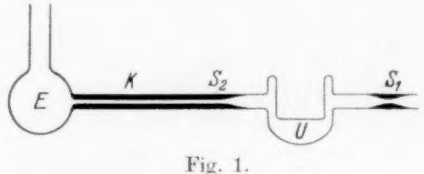


Fig. 1.

Die Verunreinigungen, die bei der Elektrolyse mitabgeschieden werden, sind Zink und Kalium. Da die Siedetemperatur des Galliums erst bei 2300° C liegt, wogegen die der Verunreinigungen viel niedriger ist, so können diese durch Verdampfen im Vakuum entfernt werden. Hierzu wurde das Metall in einem Quarzofen 10 Stunden lang auf etwa 800° C erhitzt und im Hochvakuum abgekühlt.

Das Metall wurde dann in die Kugel *E* (Fig. 1) eingefüllt und das Füllrohr zugeschmolzen. Die Apparatur wurde unter Hochvakuum von *E* bis S_1 im Ölbad auf 300° C erhitzt, um die adsorbierten Gase von den Glaswänden zu entfernen und dann bei der vorbereiteten Schmelzstelle S_1 abgeschmolzen. Hierauf brachte man das Gallium durch Schütteln aus der Kugel *E* durch die Kapillare *K* hindurch ins Beobachtungsgefäß *U*, welches schließlich an der ebenfalls vorbereiteten Schmelzstelle S_2 abgezogen wurde. Die Einfüllung des Galliums im Vakuum ist erforderlich, da das Gallium an der Luft

[1]) Wie wir nachträglich feststellen, wären — wegen einer spurenhaften Löslichkeit des Platins — Graphitelektroden vorteilhafter gewesen.

sich sofort mit einer dünnen Oxydhaut überzieht. Eine auch nur geringe Oxydation des Galliums oder Verunreinigung des Glases ist daran zu erkennen, daß das Gallium beim Schütteln im Beobachtungsgefäß sich nicht immer wieder zu einem großen Tropfen am Boden des Gefäßes ansammelt, sondern zum Teil an der Glaswand haften bleibt. Bei der beschriebenen Füllart blieb das Oxyd in der Kugel *E* und an den Wänden des Kapillarrohrs zurück. Die Menge des Galliums betrug etwa 6 g.

Unsere Versuchsanordnung zeigt Fig. 2. Das mit Gallium beschickte Gefäß *U*, welches die Form eines kurzen Dewar-Gefäßes hatte, dessen innerer Boden durch eine eingeschmolzene plane Platte

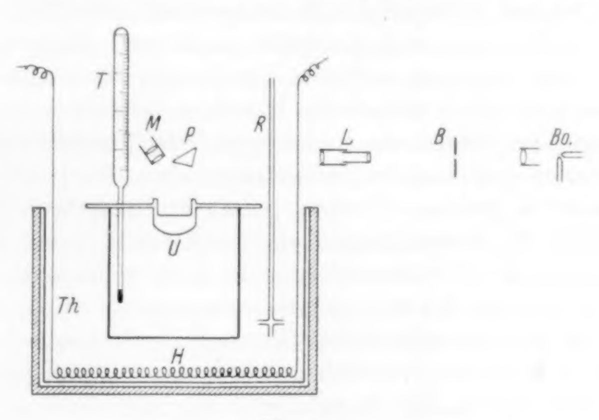


Fig. 2.

gebildet wurde, erlaubte die Beobachtung des Metalls. Das Licht fiel durch eine Blende *B*, Linsensystem *L* und Prisma *P* auf die Metalloberfläche. Zur Beobachtung diente das Mikroskop *M*. Das Galliumgefäß wurde in ein dünnwandiges Becherglas mit paraffinüberschichtetem Wasser eingehängt, das sich in einem Thermostaten *Th* befand. Dieser Thermostat war elektrisch heizbar *H*, und ein Rührer *R* sorgte für gleichmäßige Temperatur im Bade. Die Konstanz der Temperatur wurde durch einen Thermoregler gewährleistet. Da bei diesen Versuchen die Kenntnis und Kontrolle der Temperatur in der direkten Umgebung des Beobachtungsgefäßes von Bedeutung ist, fand außer dem Thermometer *T* noch ein zweites Verwendung, das sich direkt neben dem Beobachtungsgefäß befand und genau so tief ins Bad eintauchte wie jenes..

Zunächst wurde eine relativ schwache Lichtquelle benutzt und die Wärme lediglich durch langsame Temperatursteigerung des Thermostaten dem Gallium zugeführt. Bei langsamer Erwärmung auf 29·7° C wurden nach und nach kleine Schmelzstellen im Mikroskop sichtbar, die bei einstündigem Warten bei dieser Temperatur nicht ihr Aussehen änderten. Es handelte sich also um Schmelzungen auf Grund von lokalen Verunreinigungen — wahrscheinlich Zink. Der von Le Blanc und Möbius nachgewiesene Vorgang kann so direkt beobachtet werden. Die Temperatur des Thermostaten wurde dann auf 29·8° C erhöht. Im Laufe von 1 Stunde nahmen die vorhandenen Schmelzbezirke langsam an Ausdehnung zu und neue Schmelzstellen traten auf, während die Masse im ganzen noch fest war. Bei 29·8° C befindet man sich jedenfalls noch sehr wenig über dem Schmelzpunkt. Obgleich während der langen Beobachtungszeiten das neben dem Gefäß befindliche Thermometer Schwankungen von ±0·1° C aufwies, verlief die Erscheinung sehr gleichförmig, so daß man annehmen darf, daß die Galliummasse diese Temperaturschwankungen nicht in gleichem Umfang mitmachte und die Langsamkeit der Vorgänge die Schwankungen überdeckte.

Innerhalb der Versuchsfehlergrenzen unserer Methode zeigte das verwendete Gallium den richtigen Schmelzpunkt.

Um die für die eigentlichen Versuche notwendige Ausbildung großflächiger Kristalle zu erreichen, wurde das Gallium geschmolzen, bis nur noch ein kleiner Kristallteil übrigblieb und nun längere Zeit bei 29° C erhalten. Dies Verfahren wurde wiederholt, bis sich eine genügend große und defektfreie Kristallfläche gebildet hatte.

Anfangs versuchten wir als Energiequelle zur Bestrahlung des Kristalls eine Wolfram-Punktlampe von 200 Watt. Die Strahlung erwies sich aber als zu schwach, um eine genügende Temperatursteigerung an der bestrahlten Stelle hervorzurufen. Die Erscheinungen, die bei langsamer Steigerung der Thermostatentemperatur auftraten, verliefen, wie vorher beschrieben, nicht deutlich abhängig von der Intensität der Strahlung. Wiederholte Versuche dieser Art mit immer wieder erneut kristallisiertem Gallium brachten aber wertvolle Erfahrungen. Es zeigte sich, daß wohlausgebildete Flächen meist keine primären Schmelzstellen aufwiesen; in Fällen, wo sie doch erschienen, konnten wir manchmal geradlinige Begrenzung in kristallographisch ausgezeichneter Richtung feststellen. Dagegen traten in der Randzone, die die bestrahlte Fläche umgab, regelmäßig einzelne

kleine lokale Schmelzstellen auf, während saubere Ecken und Kanten des Kristalls noch ungeschmolzen blieben. Diese Beobachtungen waren für den weiteren Verlauf der Untersuchung von Interesse, weil sie zeigten, daß man durch Aufsuchen geeigneter Stellen Galliumbezirke von besonderem Reinheitsgrad der Beobachtung unterwerfen kann. Umgekehrt wurde der Blick geschult, Stellen im voraus zu erkennen, an denen die ersten lokalen Schmelzungen zu erwarten waren. Die Temperatur des ersten Erscheinens[1]) von Schmelzstellen, sowie Zahl und Ausdehnung derselben waren bei der gleichen Substanz von Fall zu Fall recht verschieden, was auch verständlich ist, da der Zufall bei der Kristallisation mehr oder weniger Verunreinigungen in Oberflächenplätzen zur Ablagerung bringt. Es dürfte die mikroskopische Durchmusterung lokale Schmelzstellen auffinden lassen, die sich im Gang der spezifischen Wärme noch nicht bemerkbar machen. Für die Untersuchung war an sich das Auftreten einer Schmelzstelle bei tieferer Temperatur unwesentlich, solange sie genügend weit von der der speziellen Untersuchung unterworfenen Partie entfernt lag.

In der Folge ersetzten wir die Punktlampe durch eine Kohlenbogenlampe, die mit 15 A belastet wurde. Die Inkonstanz und Unruhe dieser Strahlungsquelle mußte wohl oder übel mit in Kauf genommen werden. Der gesuchte Effekt war damit leicht zu erhalten und zu wiederholen[2]).

Es wurde viel Zeit auf Versuche zur Herstellung brauchbarer Photographien verwandt, ohne daß ein wirklich zufriedenstellendes Ergebnis erreicht worden wäre. Die Schwierigkeit lag in der durch die Umstände gebotenen Anordnung des Objekts innerhalb des

[1]) Für Zink als Verunreinigung würde der eutektische Punkt 25° als niedrigste Temperatur in Frage kommen, bei der die ersten unsichtbaren Anfänge liegen.

[2]) Die ersten Beobachtungen wurden von Fräulein Kronstein vor etwa 5 Jahren angestellt. Dabei kam nicht weiter gereinigtes Gallium in einem dem beschriebenen gleichartigen Gefäß zur Anwendung. Die hierbei erhaltenen positiven Effekte bilden in erster Linie den Ausgangspunkt für die vorliegende sorgfältigere Untersuchung. Im übrigen war eine über ein Jahrzehnt alte Beobachtung des einen von uns, die an schmelzenden Quecksilberkristallen gemacht worden war, für die ganze Fragestellung anregend. Diese durch besondere Wachstumsverhältnisse aus dem Dampf erhaltenen säulenförmigen Kristalle mit wohlausgebildeten Basisflächen (111) zeigten regelmäßig den Beginn des Auftauens an durch eine oberflächliche Schmelzung der schlecht ausgebildeten Seitenflächen, während die Basisflächen erst allmählich von den Seiten her aufgezehrt wurden. Die Wärmezufuhr bot keinen Anlaß zu dieser Reihenfolge.

Vakuumgefäßes und in der ungünstigen Lichtverteilung. Sodann trat auf den Bildern die Grenze fest—flüssig nicht besonders deutlich in Erscheinung. Subjektiv war sie immer leicht zu erkennen, einmal an ihrem langsamen Fortschreiten während der Dauer der Beobachtung, dann am leichten Vibrieren der Flüssigkeitsoberfläche durch die vom Rührer erzeugten Erschütterungen. Versuche mit einem NIKOLschen Prisma brachten keine Verbesserung der photographischen Bilder. Die schließlich erhaltenen Aufnahmen lassen für den Eingeweihten den Ablauf der Vorgänge erkennen, eine befriedigende Reproduktion erscheint aber aussichtslos. Die Beobachtungen müssen daher an Hand von Zeichnungen erläutert werden, die nach einer leidlich gelungenen Aufnahmefolge hergestellt sind (Fig. 3).

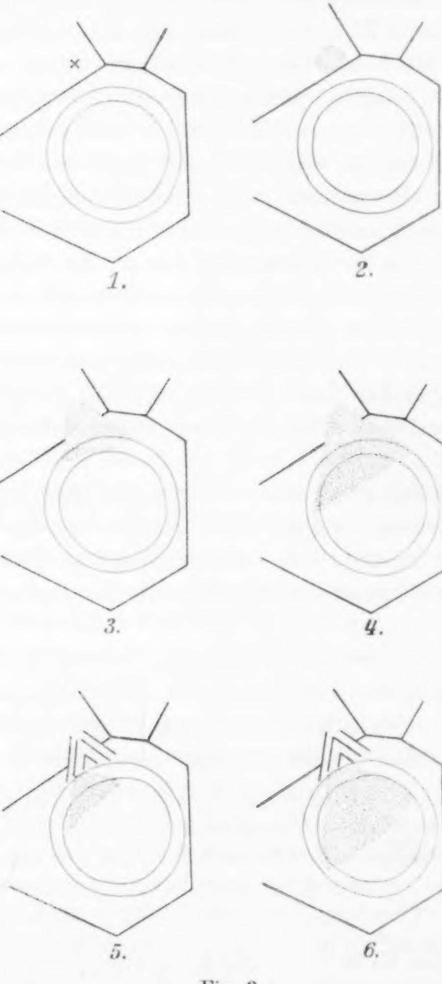


Fig. 3.

Während der ganzen Dauer des im folgenden beschriebenen Versuchs war der Thermoregler auf die Temperatur von 29·4° C eingestellt. Nachdem der Thermostat 1 Stunde lang die konstante Temperatur von 29·4° C ± 0·1° C gehalten hatte, ergab eine Durchsuchung des Kristalls, daß an keiner Stelle lokale Schmelzung eingetreten war. Hierauf wurde die Bogenlampe eingeschaltet. Das erste Bild zeigt den bestrahlten Kristall und den Lichtkreis. Der Lichtfleck war als Bild der Irisblende nicht kreisrund und seine

Grenze war natürlich nicht scharf. In der Zeichnung ist deshalb der zentrale hellste Fleck und der diffuse Rand wiedergegeben. Der Radius des ersteren war 1·3 mm. Links oben befindet sich eine deutlich sichtbare Kante der bestrahlten Fläche gegenüber einer dunklen; auf dieser waren einige kleine ineinandergewachsene Kristalle bei x erkennbar. Auf Grund der Erfahrung wurde der Eintritt einer lokalen Schmelzung an dieser Stelle erwartet. Die Erwartung erfüllte sich, indem tatsächlich bei x, 2·8 mm vom Zentrum des Lichtkreises entfernt, eine Schmelzstelle sichtbar wurde, die langsam an Ausdehnung zunahm. Nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde hatte sie die Größe des in Fig. 2 gekennzeichneten Flecks erreicht und war damit schon auf die übliche Größe der rein thermisch bei 29·7° C zu beobachtenden Schmelzstellen gewachsen, so daß man annehmen darf, daß diese Temperatur erreicht ist. Nach einer weiteren $^1/_2$ Stunde war die Schmelzung weit in die vordere reine Fläche vorgedrungen (3), um mit zunehmender Geschwindigkeit fortzuschreiten. Das Schmelzgebiet innerhalb des zentralen Lichtkreises entstand in 3 Minuten (4). Die Substanz an der Grenze fest—flüssig ist jetzt von großer Reinheit. Denn selbst, wenn man annehmen würde, der Konzentrationsausgleich hielte mit dem Fortschreiten der Grenze Schritt, wäre die Verdünnung inzwischen so groß, daß eine Schmelzpunkterniedrigung praktisch nicht in Frage steht. Daher ist jedenfalls derselbe Reinheitsgrad und derselbe Schmelzpunkt wie sonst in der Fläche anzunehmen; trotzdem ist die wärmste Partie im Zentrum des Kreises noch fest.

Nun wurde die Bestrahlung unterbrochen. Es trat sofort eine rasche Rekristallisation der Schmelze von den Rändern her ein. Dabei stellte sich nicht wieder die alte Fläche her, sondern es bildeten sich viele neue Wachstumsflächen.

Da sich nun innerhalb des bestrahlten Flächenausschnitts Unregelmäßigkeiten befanden, so war zu erwarten, daß beim Wiederbeginn der Bestrahlung die Schmelzung an diesen Stellen innerhalb des Lichtflecks einsetzen würde. Tatsächlich erfolgt hier einige Minuten nach Einschalten der Bogenlampe die Schmelzung. Sie schritt dann, wie es Bild 5 und 6 in Fig. 3 zeigen, durch den Lichtfleck weiter fort. Dagegen blieb die unbestrahlte Partie, bei der vorher die Schmelzung zuerst erfolgte, fest. Damit ist gezeigt, daß, falls im Lichtfleck nur die Schmelztemperatur herrscht, außerhalb kein Schmelzen auftritt, woraus weiter folgt, daß beim Beginn des Ver-

suchs die Temperatur innerhalb des Lichtflecks über dem Schmelzpunkt gelegen haben muß. — Die eingangs ausgesprochene Erwartung ist also durch Indizienbeweis bestätigt worden.

Die Aufmerksamkeit sei noch auf die Tatsache gelenkt, daß die Schmelzkante sich nicht nach der Größe des Temperaturgradienten richtet, sondern geradlinig und parallel einer Kristallkante fortschreitet, zum Beweis dafür, daß es sich um einen gesetzmäßigen Abbauvorgang handelt.

Zur Information über die Höhe der Überhitzung wäre erwünscht, die Temperatur in- und außerhalb des Lichtflecks wirklich zu messen. Bei der Luftempfindlichkeit des Galliums mußte von diesen Versuchen vorderhand Abstand genommen werden. Dagegen machten wir Orientierungsversuche an Quecksilberoberflächen. Zu dem Zweck wurden Silberdrähte von 0·35 mm Dicke an je einem Ende mit Salpetersäure zu feinen Spitzen abgeätzt. Diese lassen sich mit dem Quecksilberspiegel in Berührung bringen, ohne daß für die Dauer des Experiments Amalgamierung eintritt — wahrscheinlich infolge des Schutzes durch eine Sauerstoffatomschicht. Zwei dieser Drähte waren mit Hartgummi isoliert an einem gemeinsamen Träger derart befestigt, daß der Spitzenabstand durch eine Schraube eingestellt werden konnte. Gemessen wurde die Thermokraft zwischen den beiden Berührungspunkten Ag/Hg. Eine dritte Kontaktstelle Ag/Hg in einem kommunizierenden Seitenrohr erlaubte die Temperaturdifferenz gegenüber dem Bad zu messen.

Die Beobachtungen ergaben bei derselben Größe des Lichtflecks wie bei den Versuchen mit Gallium und derselben Belastung der Bogenlampe, daß nach etwa 3 Minuten schon ein im Mittel konstantes Temperaturgefälle vorhanden war, eine Erkenntnis, die für die Beurteilung der oben beschriebenen Vorgänge von besonderer Wichtigkeit ist. Die Galvanometerausschläge wiesen beträchtliche Schwankungen auf, weshalb die folgenden Temperaturangaben weite Fehlergrenzen besitzen. Die Temperaturerhöhung der Mitte des Lichtflecks gegenüber der Badtemperatur ergab sich zu 0·53° ± 0·07° C und gegenüber einer 2·8 mm entfernten unbelichteten Stelle 0·2° bis 0·3° C.

Eine zuverlässige Umrechnung dieser Meßergebnisse auf das Gallium ist zur Zeit nicht möglich, da weder der Reflexionskoeffizient der Metalle für die Gesamtstrahlung der Bogenlampe, noch die Wärmeleitfähigkeit des Galliums gemessen sind. Auf Grund des

Wiedemann-Franzschen Gesetzes ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit des Galliums ungefähr doppelt so groß wie die des Quecksilbers. Dagegen ist die Reflexion des Galliums für die verwendete Strahlung, wie wir orientierend feststellen konnten, ungefähr $^4/_5$ von derjenigen des Quecksilbers. Nimmt man die Reflexion des Quecksilbers für diese Gesamtstrahlung zu etwa 80% an, so würde die Adsorption des Galliums etwa doppelt so groß sein wie die des Quecksilbers. Die Unterschiede der beiden Metalle werden sich also bezüglich der Temperatureffekte, die uns hier interessieren, etwa kompensieren. Hiernach kann mit der durch die Umstände gebotenen Vorsicht die Überhitzung der Galliumfläche bei unseren Versuchen mit etwa 0·1° C angenommen werden.

Es erhebt sich die Frage, ob man durch weitere Reinigung den Schmelzvorgang nicht wirklich von dem die Beurteilung so außerordentlich erschwerenden Einfluß der Verunreinigung frei machen kann.

Bei völliger Unlöslichkeit im festen Zustand wäre der Wunsch unerfüllbar. Wahrscheinlich wird aber unterhalb einer gewissen Konzentration Mischkristallbildung einsetzen und damit die störende Heterogenität verschwinden. Zur Ausführung der Versuche sind aber mindestens zehnmal so große Galliummengen erforderlich wie sie uns zur Verfügung standen.

An die Ergebnisse schließen sich noch folgende generelle Betrachtungen an. Es wurde gezeigt, daß das Schmelzen eines Kristalls nicht durch allgemeinen Gittereinbruch stattfindet, sondern an bevorzugten Stellen beginnt, von denen aus eine fortschreitende „Auflösung des Kristalls in der eigenen Schmelze“[1]) erfolgt. Die bevorzugten Stellen sind beim Realkristall im allgemeinen solche, an denen sich schmelzpunktserniedrigende Fremdstoffe bei der Bildung des Kristalls angesammelt haben. Es erhebt sich die Frage: Wie kommt diese erste Entstehung der eutektischen Schmelze kinetisch zustande? Die in unserem Falle anzunehmenden Fremdmetalle haben durchweg einen höheren Schmelzpunkt als das Gallium. Daher können sie selbst nicht primär flüssig werden. Die Flüssigkeit ist vielmehr bereits bei ihrer Entstehung ein Gemisch, dessen Bildung mit steigender Temperatur stetig aus den beweglich werdenden locker gebundenen Atomen beider Partner an ihren Berührungsstellen an-

[1]) Bloch, R., Brings, Th. und Kuhn, W., loc. cit.

genommen werden muß. Es ist also von Bedeutung, daß die Häufungsstellen von Fremdstoffen gleichzeitig Störungsstellen[1]) der Gitter sind. Im Fall völliger Abwesenheit von schmelzpunktserniedrigenden Fremdstoffen würde die Erscheinung wesentlich dieselbe sein, d. h. der Schmelzbeginn würde an Störungsstellen oder Orten mit lockerer gebundenen Bausteinen[2]) stattfinden. Der einzige Unterschied würde in einer Verschiebung in größere Nähe des Schmelzpunkts bestehen.

Es ist also theoretisch und erst recht praktisch unmöglich, einen homöopolaren Real- und Idealkristall bis zum Schmelzpunkt zu erwärmen, ohne daß schon vorher spurenhafte Schmelzstellen entstehen. Hierin ist die Erklärung für das Mißlingen einer metastabilen Überhitzung der Kristalle zu sehen. Bei idealen Ionengittern brauchen nicht notwendige Bausteine mit lockerer Bindung vorhanden zu sein; daher ist bei diesen theoretisch eine Überhitzbarkeit im Idealfall denkbar.

[1]) Smekal, loc. cit. [2]) Stranski, I. N. und Kaischew, R., Z. Kristallogr. 78 (1931) 373.

Berlin, Institut f. physik. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.

Autorenregister von Band 35.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 37. 1200.